

# RI・放射線利用研究経過 報告書

平成23年度

首都大学東京 RI 研究施設運営委員会

## ま え が き

首都大学東京南大沢キャンパスにおいて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23年度の研究経過報告書のご提出をいただき、こちらにまとめました。特に、理工系共通施設であるR I 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いたしましたところ、全26件のご報告をいただきました。経過報告書をご提出いただきました各研究室の先生方には深く御礼申し上げます。これからもますます多くのグループが、R I 研究施設を利用されることを期待しております。

R I を日頃取り扱われている方々に対しまして大変基本的なことではあります、安全な取り扱いを徹底するため、以下をお願い申し上げます。放射性同位元素を取り扱う際には放射線取扱業務従事者としての認定を受ける必要があります。そのため、教育訓練と健康診断を定期的に受けることが法令で定められています。教育訓練の未受講、健康診断の未受診のまま、R I を使用することはできませんので実験責任者の先生方におかれましては研究室所属学生、客員研究員等の方に該当者がいないか今一度、ご確認ください。R I の購入および譲受の際にはアイソトープ注文書（購入のみ）、購入・譲受許可申請書、使用許可申請書、実験計画書のR I 管理室への提出が必要です。受取時には受入・払出し・保管・廃棄台帳、さらに使用後は使用・保管・廃棄の記録の提出が必要となります。学外施設でR I を使用する際には他事業所放射線作業従事計画書の提出が必要になります。南大沢キャンパスの放射線業務従事者の皆様方におかれましてはお手数をおかけしますが上記書類のご提出をお忘れなきよう、どうぞよろしくお願い申し上げます。尚、ご提出いただきました書類は平成26年の3月に原子力安全技術センターにより行われる定期検査・定期確認の際に提出し検査を受けることになっております。正確な内容の記載をくれぐれもお願いいたします。

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都市教養学部理工学系、都市環境学部よりご支援をいただいております。お陰様をもちまして何とか施設の運営を行うことができいております。心より御礼申し上げます。最後になりますが今後とも関係各位のご理解、ご協力を賜り、R I 研究施設が安全に維持、管理していけますよう、今後ともご協力のほどどうかよろしくお願い申し上げます。

平成24年11月

首都大学東京 R I 研究施設運営委員会

久富木 志郎

# 目 次

## I 平成23年度 利用状況の概要

1. 認定されている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	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. 放射線安全管理室委員会	3
10. 放射線管理状況報告書の提出	4
11. 学外での利用	4
12. RI研究施設の維持運営	4
13. その他	4

## II 平成23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

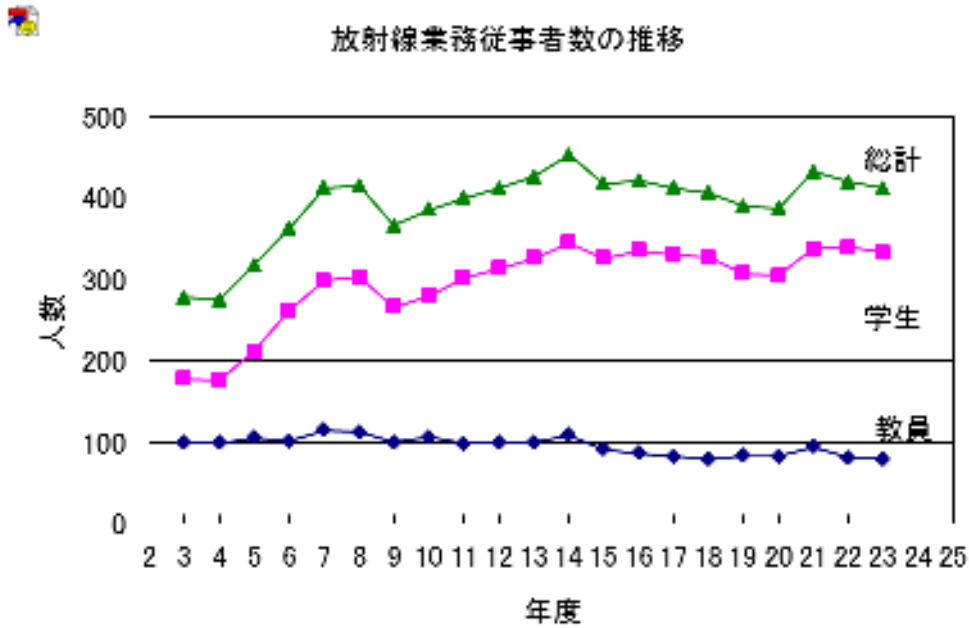
1. 化学コース：宇宙化学研究室 －核・放射化学的手法を用いた宇宙物質の研究－	7
2. 化学コース：生物化学研究室 －タンパク質・核酸の構造と生物活性に関する研究－	9
3. 化学コース：同位体化学研究室 －①メスバウアー分光法を用いた機能性ガラス・セラミックスのキャラクタリゼーション ②金属フラーレンの放射化学的研究－	10
4. 生命科学コース：神経分子機能研究室 －Cdk5の活性制御と脳機能に関する研究－	13
5. 生命科学コース：植物ホルモン機構研究室 －植物ホルモン生合成調節および胚発生機構－	15
6. 生命科学コース：植物環境応答研究室 －植物の光環境応答に関する研究－	15
7. 生命科学コース：細胞遺伝学研究室 －ショウジョウバエを用いた遺伝子機能解析－	16
8. 生命科学コース：環境微生物学研究室 －環境中の微生物による物質代謝の研究－	18
9. 生命科学コース：細胞生化学研究室 －細胞の増殖と恒常性維持に関わるタンパク質の動態解析－	18
10. ヘルスプロモーションサイエンス学域：栄養生化学研究室	

	－消化管におけるミネラル吸収メカニズムの解析－	19
1 1.	ヘルスプロモーションサイエンス学域：運動分子生物学研究室	
	－骨格筋における糖および脂質代謝機構の解析－	19
IV 学外共同利用研究機関あるいは学内のX線装置を利用して行われた研究		
1.	物理学コース：粒子ビーム物性研究室	
	－中性子線・X線を用いた物性研究－	21
2.	物理学コース：電子物性研究室	
	－強相関電子系物質の電子状態の研究－	22
3.	物理学コース：宇宙物理実験研究室	
	－宇宙線観測用X線検出器の開発－	26
4.	物理学コース：高エネルギー実験研究室(千葉研究室)/ 光・マイクロ波工学研究室(上條研究室)	
	－誘電率の放射線照射効果に関する研究－	28
5.	化学コース：物性物理化学研究室	
	－分子性物質の物性と構造研究－	29
6.	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－	31
7.	化学コース：有機化学研究室	
	－高性能分子触媒の開発と高機能材料の精密合成－	32
8.	化学コース：有機合成化学研究室（清水研究室）	
	－新規有機化合物のX線結晶構造解析－	35
9.	化学コース：有機合成化学研究室 I I（佐藤研究室）	
	－新規有機化合物のX線結晶構造解析－	36
10.	化学コース：反応物理化学研究室	
	－①高エネルギーイオン衝突実験 ②ガンマ線照射実験－	37
11.	分子応用化学コース：金村研究室（材料設計化学）	
	－高機能セラミックス材料の構造解析－	38
12.	分子応用化学コース：吉田研究室（分子物性化学）	
	－機能性有機材料の構造解析－	39
13.	分子応用化学コース：井上研究室（分子変換化学）	
	－人工光合成型物質変換システム構築に関する研究－	41
14.	分子応用化学コース：高木研究室（分子変換化学）	
	－無機層状化合物と有機分子を複合化させた機能性複合材料の開発－	42
15.	分子応用化学コース：春田研究室（材料設計化学）	
	－金ナノ粒子の触媒作用に関する研究－	43



# I 平成 23 年度 利用状況の概要

1. 認定されている放射線業務従事者数 449 人 (X線のみ取り扱う者も含む)



教職員： 93 人

都市教養 73 人、都市環境 17 人、OU 3 人

学 生： 356 人

都市教養 248 人、都市環境 91 人、OU 17 人

(学生の所属については、指導教員の所属先とした。)

2. RI 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 23 年 12 月 29 日(木)~平成 24 年 1 月 3 日(火) (年末年始) 及び電気設備法定点検日 (平成 24 年 3 月 4 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 23 年度) ( ) 平成 22 年度

1) RI 購入件数 26 件 (23 件) 主な核種  $^3\text{H}$ 、 $^{14}\text{C}$ 、 $^{32}\text{P}$ 、 $^{35}\text{S}$  など

2) RI 譲受件数 4 件 (42 件) 主な核種  $^{57}\text{Co}$  (H. 23. 3. 11 の地震による学外利用加速器の停止が利用件数激減の原因)

## 5. 教育訓練の実施

第1回：平成23年4月1日（金）（11号館204）対象：継続者のみ 【再教育】〔147人〕

午前：10時30分～12時

- 1) 放射線障害予防規程関係（30分） 放射線取扱主任者 久富木 志郎
- 2) 放射線障害防止法関連（45分） 放射線取扱主任者 久富木 志郎  
（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23年4月8日（金）（11号館204）対象：新規及び継続者【新規・再教育】

（229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 件施設責任者挨拶 都市教養学部理工学系長補佐 可知 直毅

- 1) 放射線障害予防規程関係（30分） 放射線取扱主任者 久富木 志郎
- 2) 放射線障害防止法関連（60分） 放射線取扱主任者 久富木 志郎  
（放射線事故の事例の紹介を含む）
- 3) 放射性同位元素等の取扱い

- i) 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
- ii) 化学関係 都市教養学部理工学系 化学コース 大浦 泰嗣
- iii) 生物学関係 都市教養学部理工学系 生命科学コース 川原 裕之  
（放射線の人体への影響を含む。）

iv) R I 安全取扱（全般） 放射線取扱主任者 久富木 志郎

第3回：平成23年4月14日（木）（11号館202室）対象：X線継続者のみ 【再教育】

午前：10時30分～12時 [16人]

- 1) X線の法令関係について 放射線取扱主任者 久富木 志郎
- 2) X線の取扱いについて 都市環境学部材料化学コース 吉田 博久

特別：平成23年4月15日（金）（11号館204）対象：生命科学コース関連継続者のみ

午後：16時20分～17時50分 【再教育】 [29人]

- 1) 法令関係 放射線取扱主任者 久富木 志郎
- 2) R I の取扱等について 生命科学コース担当者

その他：追加 平成23年4月30日（土）（8号館304）対象：継続者 [9人]

午前：10時30分～12時00分（継続者のみ）

\*同様の教育訓練を6/27(物理学生2名), 9/15(物理教員1名, 外壁修理業者53名), 10/3(物理教員1名), 10/17(外壁修理業者3名), 10/31(物理教員1名, 分子応用学生1名, 教員1名)に対して実施。

## 6. 健康診断

学 生：放射線障害防止法に基づき年1回 [25日：232人、26日：47人、その他：77人]  
日 時：平成23年4月25日（月）、26日（火）9：30～16：30（昼休みあり）  
場 所：8号館2階大会議室（JA神奈川県厚生連保健福祉センターに委託）

## 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）：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（作業環境測定を含む）  
4/7、5/12、6/9、7/7、8/4、9/8、10/6、11/10、12/8、1/12、2/9、3/8に実施。
- ・清掃（床、ドラフト：4回／年）：6/10、9/9、12/9、3/9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（4/13前任岩月恒信より細田悟久氏が着任）

### 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は、5月に実施。

#### ○春季の設備定期点検

期間：平成23年5月16日（月）～5月20日（金）実施

項目：チラーユニット、空調・換気・MD系統自動制御、温水ボイラー、実験冷却水、エアハンドリングユニット、送・排風機など

#### ○秋季の設備定期点検

期間：平成23年11月14日（月）～11月22日（火）実施

項目：春季実施項目の他、排水設備、実験冷却水槽・貯留槽などの清掃、モニタリングシステムの点検・校正などの点

## 9. 放射線安全管理室委員会

放射線管理の実務は、担当の教員（化学コース准教授：久富木、同助教：秋山）及び業務委託常駐者（細田氏）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）、春田（生命）、古屋（生命）、斉藤（生命）、山崎（都市基盤環境）、秋山（管理室）

開催：年1、2回及び教育訓練時の受付など 1回目：12月6日（火）、2回目：3月5日（月）



## 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した。(平成23年6月)

### 11. 学外での利用 届出：36件 (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) 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) 放射線医学総合研究所
- 6) 東京都臨床医学研究所 東京都老人総合研究所 7) 立命館大シンクロトロンセンター
- 8) 京都大学原子炉実験所 9) 分子科学研究所 10) 広島大学放射光科学研究センター
- 11) 京都大学量子理工学教育研究センター

### 12. R I 研究施設の維持・運営

- ・R I 研究施設は、444TBq ( $^{60}\text{Co}$ ) の密封線源と下限数量の18万倍となる非密封線源の貯蔵能力を有しているため、特定許可使用者に認定されている。 $^{60}\text{Co}$  線源は、高レベル線源として届出済み。
- ・管理区域において実験を希望する場合には、予め申請しR I 研究施設運営委員会の許可が必要。新たな核種を装置などを使用する場合には、放射線安全管理部会の許可が必要。
- ・管理区域内には、主任者又は管理室の許可がなければ入室はできない。
- ・放射線施設は、使用施設などの位地、構造及び設備について技術上の基準が定められており、その基準に適合するよう維持しなければならない。  
例えば、排気能力が下がったり、床や壁に亀裂が入ったりしたことを経年劣化によるものだから仕方がないとは言えず、常に許可が下りたときの状態(条件)を維持しなければならない。また、技術基準に関わっている箇所については勝手に変更したり、交換することはできない。(変更許可申請が必要となる。)

### 13. その他

- 大学等放射線協議会安全研修会、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) などに参加。

## II 平成23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23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	ガンマ線吸収による半導体特性変化の研究
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 I	ナノ構造体の x 線回折と核磁気共鳴による物性研究
ナノ物性 II	X線による SWCNT の構造解明
粒子ビーム物性	中性子線・X線を用いた物性研究
E S R 物性解明	磁気共鳴測定に用いる試料の X 線解析
高エネルギー実験 (汲田研究室)	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 (千葉研究室) / 光・マイクロ波工学(上條研究室)	誘電率の放射線照射効果に関する研究 (電気電子・光マイクロ波工学研究室と共同)
光物性	放射光を利用したカーボンナノチューブの電子状態の観測
電子物性	強相関電子系物質の電子状態の研究
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	分子集合構造体の X 線・中性子散乱を用いた構造解析
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	高性能分子触媒の開発と高機能材料の精密合成
反応物理化学	① 高エネルギーイオン衝突実験 ②ガンマ線照射実験
有機合成化学(清水研)	新規有機化合物の X 線結晶構造解析
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を用いた機能性ガラス・セラミックスの キャラクターゼーション ② 金属フラーレンの放射化学的研究
伊與田	新規有機パイ電子系の構造解析

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	脊椎動物の発生に関わる分子機構の解明
植物ホルモン機構	植物ホルモン生合成調節および胚発生機構
植物環境応答	植物の光環境応答に関する研究
細胞遺伝学	ショウジョウバエを用いた遺伝子機能解析
環境微生物学	環境中の微生物による物質代謝の研究
微生物分子機能	光合成細菌のエネルギー代謝に関する研究
細胞生化学	細胞の増殖と恒常性維持に関わるタンパク質の動態解析
機械工学/航空宇宙材料（寛研）	単結晶ニッケル基超合金の高温特性
環境機能材料工学（吉葉研）	グリーンコンポジットの創製と結晶学的キャラクタリゼーションに関する研究
電気電子工学/超伝導応用工学	粉末X線回折を用いた超伝導体および関連する無機化合物の結晶構造評価
光マイクロ波工学	誘電率の放射線照射効果に関する研究(物理・高エネ実験・千葉グループと共同)

都市環境学部

都市基盤環境/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
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
有機合成化学（山口研）	機能性ルテニウム錯体の合成と構造解析
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）	人工光合成型物質変換システム構築に関する研究
分子変換化学（高木研）	無機層状化合物と有機分子を複合化させた機能性複合材料の開発
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
分子物性化学（益田研）	未定
分子計測化学（久保研）	両親媒性ポリチオフェン集合体および含ホウ素サブミクロン粒子の構造解析
地理環境/地形地質学	放射化学的手法を利用した堆積物形成過程の解明

人間健康科学研究科

ヘルス・モーションサイエンス/栄養生化学	消化管におけるミネラル吸収メカニズムの解析
運動分子生物学	骨格筋の糖および脂質代謝機構の解析
食品機能科学	未定

### 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，日本原子力研究開発機構(JAEA)や京都大学原子炉実験所の研究炉，東北大学電子光物理学研究センターや京都大学原子炉実験所の電子線形加速器を利用した放射化分析法を主として利用している．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．宇宙線生成放射性核種は，筑波大学と東京大学の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，JAEA のタンデム加速器や理化学研究所の AVF サイクロトロンを利用して，超アクチノイド元素の化学的性質に関する研究も行っている．さらに，今年度は，福島第一原発事故により環境中に放出された放射性物質のモニタリングも行なった．

以下に 23 年度に得られた成果の一部を紹介する．

##### 放射化分析法によるユークライト隕石の研究

ホルダイト，ユークライト，ダイオジェナイトは，化学的特徴の類似点などから，成因的に関連していると考えられており，まとめて HED 隕石と呼ばれている．望遠鏡による分光学的研究から，HED 隕石は，小惑星 4Vesta から来た可能性が高いことがわかっている．4Vesta は，核マントル形成後，一番外側にユークライトの地殻をもち，その内側にダイオジェナイトの層を成していると考えられている．従って，ユークライトは，小惑星 4Vesta の地殻形成に関する有用な情報を保持していると考えられる．そこで，新たに南極大陸で発見された 7 つのユークライト (Y 793591, Y 980255, Y 980066, A-881820, A-881821, Y 981735 と Y 981724) の化学組成を放

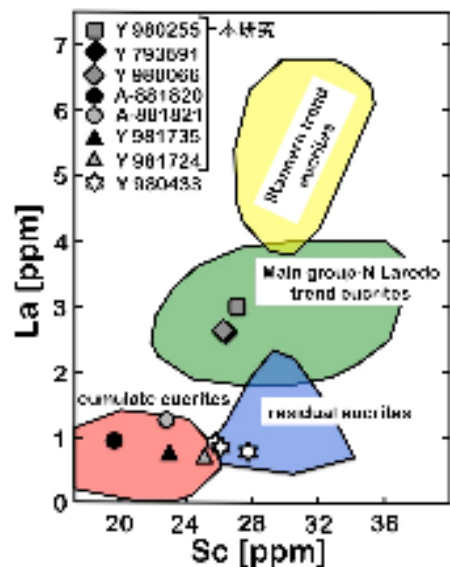


図1. ユークライトのScとLa濃度(ppm)の関係

射化分析法により求め、これら7つのユークライトの化学的特徴を明らかにすることを目的とした。

分析方法は、機器中性子放射化分析法と機器光量子放射化分析法を用いた。粉末化した試料(約40 mg)を京都大学原子炉のPn-3にて10秒間中性子を照射し、ただちに $\gamma$ 線を測定した。その後、同試料をPn-2にて4時間照射し、首都大学東京南大沢キャンパス RI 研究施設にて適当な時間間隔で数回 $\gamma$ 線の測定を行った。機器光量子放射化分析法は、京都大学原子炉実験所の電子線形加速器を用いて行った。粉末試料を最大エネルギー30 MeVの制動放射線で30時間照射し、首都大学東京 RI 研究施設にて機器中性子放射化分析と同様な測定を行った。

本研究で分析を行った7個のユークライトを他のユークライトと比べるために、Sc濃度に対するLa濃度をプロットした(図1)。この図では、ユークライトは4つのサブグループごとに分かれてプロットされる。Y 980255, Y 793591とY 980066は普通-ヌエボラレドの領域にプロットされる。A-881820とA-881821は、岩石学的研究からポリミクトユークライトであると報告されている。ポリミクトユークライトは、母天体表層での衝突を経験しており、その衝突により複数の化学組成の異なる岩石が混合しており、母天体外物質を含むことが報告されている。A-881820とA-881821は集積岩的ユークライトの範囲にプロットされているが、NiとCo含有量は集積岩的ユークライトより高く、ポリミクトユークライトと等しい含有量であった。よって、これらA-881820とA-881821は、化学組成の異なる集積岩的ユークライトが機械的に混合して形成したと考えられる。Y 981724とY 981735は岩石学的研究よりレジデュアルユークライトに分類されるY 980433と一対の隕石と考えられている。しかし、Y 981724とY 981735は、図より集積岩的ユークライトの領域にプロットされた。そこで、ユークライトのAlとEuの濃度の比較を行った。集積岩的ユークライトは、Al/Eu比が一定の直線上にプロットされるが、他のユークライトは、この直線のより外れたところにプロットされる。Y 981724とY 981735は、集積岩的ユークライトとは異なるAl/Eu比をとり、Y 980433と同じAlとEu濃度であることがわかった。

#### 福島第一原発事故由来の放射性物質による土壌汚染の調査

2011年3月11日に起きた東日本大地震による福島第一原子力発電所の事故により環境中に放射性核種を含む核分裂生成物が放出された。本事故で放出された主な放射性核種は、 $^{131}\text{I}$ (半減期8日)、 $^{134}\text{Cs}$ (半減期2年)、 $^{137}\text{Cs}$ (半減期30年)で、半減期の長い $^{137}\text{Cs}$ は長期に渡り環境中に存在することになるので、これら核種による環境汚染状況を調査・把握することは安全安心な生活のために重要である。放出された放射性核種は風によって運ばれ、降水により地面に沈着する。福島県内の土壌調査は大規模に行われたが、都内の土壌調査はあまり報告されていなかった。そこで、東京都内での沈着量を把握するために土壌中の放射性核種濃度を調査した。

都立公園と卒業生の自宅等45地点において4月30日~10月27日に、通常1地点につき1m~数m程離れた2箇所、深さ50mmまでの土壌を採取した。採取した土壌はふるいで粒径を2mm以下にそろえてよく混合し、その一部をU8容器に詰めて、Ge半導体検出器で $\gamma$ 線を測定した。

本研究での殆どの土壌中の採取日における濃度は、 $^{131}\text{I}$ :200~1300 Bq/m<sup>2</sup>,  $^{137}\text{Cs}$ :2000~6000 Bq/m<sup>2</sup>,  $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ :0.80~1.0であったが、東京東部では、これよりも高い濃度であった。文部科学省は航空機観測により、一部を除く都内の $^{137}\text{Cs}$ 濃度は10000Bq/m<sup>2</sup>以下と報告したが、本調査の結果はそれと一致した。また、それよりも詳細な分布を得ることが出来た。測定結果の一例として表1に首都大南大沢キャンパスでの採取日における土壌放射能濃度と放射能比を示した。4月に検出された $^{131}\text{I}$ は半減期が短いために9月には検出されなかった。 $^{134}\text{Cs}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ においては、約15cm採箇所が違うだけでおおよそ2倍異なる濃度であった。他の採取地点においても同様の差が観測された。また、 $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ は4月の時に比べて9月の方が低い値となったのは $^{134}\text{Cs}$ の減衰のためである。2012年2月10日に南大沢キャンパス内の同じ2箇所を再び調査したところ $^{137}\text{Cs}$ 濃度は減少しておらず、降水により移動されにくいことが確認された。なお、各採取地点での濃度は当研究室のホームページ[<http://www.comp.tmu.ac.jp/cosmochem/>]を参照ください。

表 1. 南大沢キャンパス土壌の測定結果[Bq/m<sup>2</sup>]

採取日	$^{131}\text{I}$	$^{134}\text{Cs}$	$^{137}\text{Cs}$	$^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$	採取箇所
2011/4/30	1590	4060	4180	0.97	A
2011/4/30	1420	2060	2000	1.0	A
2011/9/29	ND	2910	3450	0.84	B
2012/2/10	ND	5180	6890	0.75	A
2012/2/10	ND	2200	2990	0.74	B

※ND:検出限界以下

告したが、本調査の結果はそれと一致した。また、それよりも詳細な分布を得ることが出来た。測定結果の一例として表1に首都大南大沢キャンパスでの採取日における土壌放射能濃度と放射能比を示した。4月に検出された $^{131}\text{I}$ は半減期が短いために9月には検出されなかった。 $^{134}\text{Cs}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ においては、約15cm採箇所が違うだけでおおよそ2倍異なる濃度であった。他の採取地点においても同様の差が観測された。また、 $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ は4月の時に比べて9月の方が低い値となったのは $^{134}\text{Cs}$ の減衰のためである。2012年2月10日に南大沢キャンパス内の同じ2箇所を再び調査したところ $^{137}\text{Cs}$ 濃度は減少しておらず、降水により移動されにくいことが確認された。なお、各採取地点での濃度は当研究室のホームページ[<http://www.comp.tmu.ac.jp/cosmochem/>]を参照ください。

○博士論文・修士論文、卒業研究

【博士論文】

Mohammad Amirul Islam: Elemental analysis of primitive carbonaceous chondrites by neutron-included single and multiple prompt gamma-ray analysis techniques and its cosmochemical significance

【修士論文】

- (1) 熊谷和也: ユレイライト隕石の元素組成に関する研究
- (2) 佐々木雄飛: 加速器質量分析法による $^{41}\text{Ca}$ の測定-世界的現状と隕石試料のための試料調製法の検討-

【卒業研究】

- (1) 岩下和樹: 福島第一原発事故由来の放射性核種による環境汚染の調査
- (2) 大塚紗恵: 放射化分析によるユークライトの化学組成の解明

## 2. 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

### 分裂酵母の新規 Box H/ACA 型 snoRNA による擬ウリジン化部位の解析

リボソーム RNA (rRNA) や核内低分子 RNA (snRNA) は、生合成の過程で、一部のウリジン (U) 残基が擬ウリジンへ異性化される。これらの RNA 分子の中で擬ウリジン化される U 残基を決定しているのが、non-coding RNA の一種である Box H/ACA 型核小体内低分子 RNA (small nucleolar RNA, snoRNA) である。

生物化学研究室では、分裂酵母 (*Schizosaccharomyces pombe*) から 39 種類の Box H/ACA 型 snoRNA を同定し、そのうち 20 種類がこれまでに報告のない新規な Box H/ACA 型 snoRNA であることを明らかにした。新規 RNA のうち 15 種類に関して、擬ウリジン化部位推定アルゴリズムによって、異性化部位が予測できたので、それらの欠損変異体を作製し、擬ウリジン同定法によって、ターゲットと予測される U が擬ウリジン化されているか否か予測を確認した。本実験で利用した擬ウリジン同定法は、RNA 配列中に含まれている擬ウリジンを N-cyclohexyl-N'-beta-(4-methylmorpholinium) ethylcarbodiimide で修飾した後、5' 末端を [ $\gamma$ - $^{32}$ P]ATP でラベルしたプライマーを用いて逆転写することで、擬ウリジン化サイトを検出する方法である。解析の結果、欠損変異体から精製された RNA を試料とした場合は予測された全ての snRNA の擬ウリジンのシグナルが消失しており、事前の予測を裏付けていた。

#### ○博士論文・修士論文、卒業研究

##### 【修士論文】

- (1) 齊藤 裕一郎：新規 Rad52 結合タンパク質 Bag101 による相同組み換え修復制御機構の解析
- (2) 志村 崇史：RNA-タンパク質複合体の LC-MS 解析のための前処理法に関する研究
- (3) 八代 史子：CENP-A を細胞周期依存的にセントロメア DNA へ組み込む制御機構の解析

##### 【卒業研究】

- (1) 高橋 尚史：分裂酵母の新規 snoRNA の機能解析
- (2) 早川 健太郎：化学構造未知の出芽酵母 tRNA の精製
- (3) 堀 正之：新規 BoxH/ACA 型 snoRNP 構成タンパク質の探索

### 3. 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を用いた機能性ガラス・セラミックスのキャラクタリゼーション
- ② 金属フラーレンの放射化学的研究

#### ○研究概要

- ① メスバウアー分光法を用いた機能性ガラス・セラミックスのキャラクタリゼーション

鉄-マグヘマイト混合粉体を用いたメチレンブルー分解機構の解明

金属鉄はトリクロロエチレン(TCE)をはじめとする揮発性有機化合物(VOC)の分解に有効であると考えられ、現在水質や土壌の浄化に用いられている。これまでの研究で鉄と数種類の酸化鉄の混合粉体を用いて TCE の分解性能について調べたところ、鉄-マグヘマイト( $\text{Fe-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )系では従来法より速い速度で分解し、その結果マグネタイト( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )が生成することを確認した。しかし TCE は揮発性であり濃度測定が困難であるため、今回は揮発性がなく濃度測定

が可能なメチレンブルー(MB)を  $\text{Fe-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  系と反応させ、その分解過程と混合粉体に生じた構造変化を調べた。図 1 は MB 水溶液に混合粉体  $\text{Fe}:\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3=3:7$  を浸漬する前後の ESI-MS である。MB(284 m/z)のピーク強度に対する分解生成物 Azure B(270 m/z)のピーク強度の相対比は、浸漬前では 5.13 %であったのに対し、10 日後は 52.6 %であった。このことは MB が酸化分解されたことを示している。図 2 に MB 水溶液浸漬前後の混合粉体のメスバウアースペクトルを示す。浸漬後は浸漬前と比べ新たに磁気分裂した吸収(異性体シフト(I.S.)= $0.63 \text{ mm s}^{-1}$ 、内部磁場= $45.3 \text{ T}$ )とダブルレット(I.S.= $0.38 \text{ mm s}^{-1}$ 、四極子分裂(Q.S.)= $0.79 \text{ mm s}^{-1}$ )が表れ、Fe のピーク強度は減少した。この結果より  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  と  $\gamma\text{-FeOOH}$  が生成したことが明らかになった。上記の研究テーマの他、導電性バナジン酸塩ガラスの機能—構造相関解明研究、鉄イオンを含むケイ酸塩ガラスの水質浄化機構解明に関する研究を行った。

## ② 金属フラーレンの放射化学的研究

### ルイス酸を用いた金属フラーレンの効率的分離法に関する研究

金属内包フラーレンは、籠状構造をもったフラーレン分子の内部に金属原子を取り込んだフラーレン類の一種であり、電子的あるいは構造的特性を利用した電子デバイスやドラッグデリバリーなどへの応用が期待されている。しかし金属フラーレンの生成量は非常に少なく、アーク放電法による合成では全フラーレン抽出物中の約 1%しか含まれていないことから、金属フラーレン分離の高効率化が求められている。

Stevenson らは金属フラーレンと空のフラーレンの酸化還元電位の差を利用し、 $\text{Sc}_3\text{N}$  や  $\text{Sc}_4\text{O}_2$  クラスタを内包した  $\text{Sc}_3\text{N}@C_{78}$  や  $\text{Sc}_4\text{O}_2@C_{80}$  などを含むフラーレン抽出物溶液に対して、 $\text{AlCl}_3$  や  $\text{FeCl}_3$  などをルイス酸として作用させることにより、これらの金属フラーレンの選択的な回収に成功した。一方で、

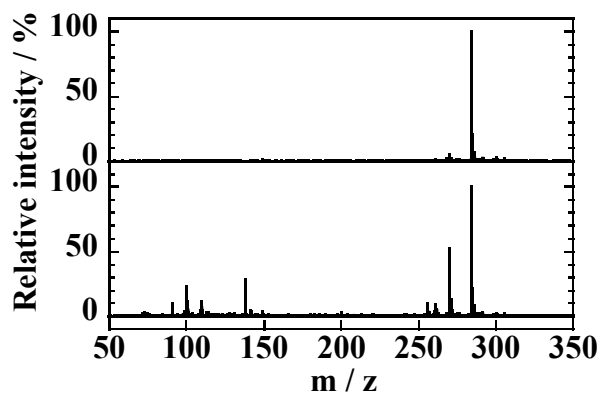


図 1 混合粉体(3:7)の浸漬前後における MB 水溶液の ESI-MS(上:浸漬前、下:浸漬後)

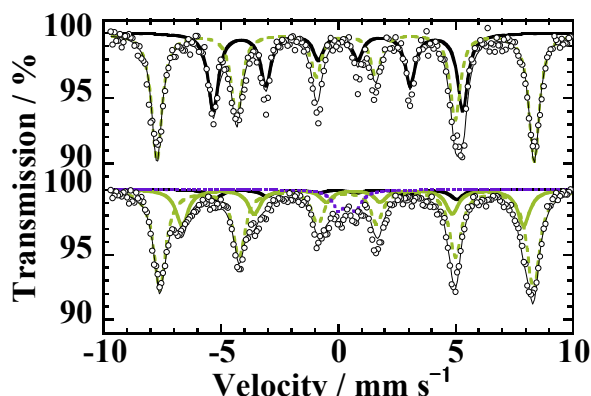


図 2 MB 水溶液へ浸漬させた前後の混合粉体(3:7)の FeMS(上:浸漬前、下:浸漬後)



従来の  $M@C_{2n}$ 、 $M_n@C_{2n}$  型の金属フラーレンについては全く知見が得られていない。

そこで本研究では、従来型の  $M@C_{82}$  に代表される金属フラーレンについてルイス酸による金属フラーレン分離が可能であるかどうかを確認し、また、より分離効率の良いルイス酸を探索するため、ルイス酸や溶媒の種類、反応時間、内包原子の違い等による分離効率の比較を行った。

金属フラーレンを含む煤はアーク放電法によって合成した。これにより生成した煤中からフラーレン類を抽出・乾固したのち、日本原子力研究開発機構 JRR-3M 及び JRR-4 において熱中性子照射を行い放射化した。放射化した金属フラーレンを含む試料を有機溶媒に溶解し、フラーレン粗抽出物にトレーサーとして加え、ルイス酸を加え攪拌した後、メンブレンフィルターを用いてろ過し、ろ液(溶液 U)と金属フラーレンを含む残渣とに分離した。この残渣を蒸留水及びアセトンを用いて洗浄することで沈殿物形成に使われたルイス酸を除去し、フィルターに  $CS_2$  を通すことで残渣を再溶解(溶液 R)した。用いた有機溶媒とルイス酸の組み合わせごとに溶液 U、溶液 R 及びフィルター上の放射能を測定し、反応前の放射能と比較することで金属フラーレンの収率を決定した。

図は分離に用いた各ルイス酸/溶媒/反応時間に対する溶液 R、U 及びフィルター上の放射能の割合を示している。比較のため用いた金属ハロゲン化物の  $AlF_3$  では、金属フラーレンは全く反応せず、ほぼ全ての成分が溶液 U 中に存在するのに対して、ルイス酸として作用する金属ハロゲン化物は軒並み金属フラーレンを分離できている。中でも液体状のルイス酸である  $TiCl_4$

及び  $SnCl_4$  では非常に良好に空のフラーレンと金属フラーレンを分離しており、金属フラーレンの収率もほぼ 100% となった。これは液体状のルイス酸が溶液中に均一に分散する事により金属フラーレンと効果的に反応するためと考えられる。

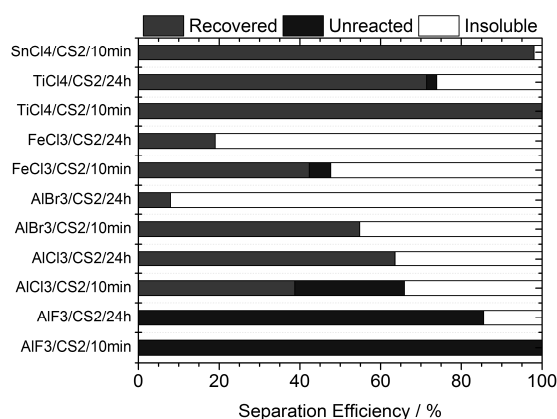


図. 各ルイス酸/溶媒/反応時間に対する溶液 R、U 及びフィルター上の放射能の割合

○博士論文・修士論文、卒業研究

【修士論文】

- (1) 濱野 達行：ルイス酸を用いた金属フラーレン分離法に関する研究

【卒業研究】

- (1) 坂本 慶太：フラーレンの有機溶媒中における・線照射に関する研究  
(2) 芝野 幸也：鉄-マグヘマイト混合粉体を用いたメチレンブルー分解機構の解明  
(3) 田口 優佳：鉄イオンドープ酸化チタン光触媒ガラスのゾルーゲル法による作成とその評価

## 4. 生命科学コース：神経分子機能研究室

### ○研究課題

Cdk5 の活性制御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 5 (Cdk5) は神経細胞の移動、シナプス活動、神経細胞死を制御するセリン/スレオニンキナーゼである。サイクリンとの結合により活性化する Cdk ファミリーの一つである。しかし、多くの Cdk5 が増殖細胞で活性を示すのに対して、分裂しなくなった神経細胞で活性を示すという特徴がある。Cdk5 の機能については不明な点が多く残っている。Cdk5 の機能を調べるのに、特異的阻害剤があると有用である。Cdk5 の阻害剤として Roscovitine など ATP 結合領域に結合する化合物が用いられるが、それらは Cdk5 以外の Cdk や濃度によっては MAPK などの他のプロリン指向性キナーゼも阻害する。Cdk5 の活性化には Cdk5 に特異的な活性化サブユニットを必要とする。即ち、Cdk5 と活性化サブユニットの結合を阻害するような化合物は Cdk5 の特異的な阻害剤になるはずである。Cdk5 には p35 と p39 という 2 つの活性化サブユニットが存在している。それらには、重複する機能もあるが、異なる機能も持っているようである。活性化サブユニット特異的な機能を明らかにするためにも、それぞれを区別して阻害できる化合物がふさわしい。本研究では p35 及び p39 の Cdk5 結合領域がそのような要求を満たす阻害剤となり得ると考えて、p35 と p39 の Cdk5 結合領域ペプチドを作製し、各種 Cdk5-活性化サブユニット複合体に対する阻害活性を調べた。

p35 と p39 の Cdk5 活性化領域 (8 つの  $\alpha$  ヘリックスからなる) の中でも、Cdk5 と直接結合する部位  $\alpha$  ヘリックスの 4 から 7、p35  $\alpha$  4-7 (52aa) と p39  $\alpha$  4-7 (52aa) を GST 融合タンパクとして大腸菌で発現させた (図 1A)。BL21 pLysS 株に GST-p35  $\alpha$  4-7 (52aa) または GST-p39  $\alpha$  4-7 (52aa) を発現させ、大腸菌抽出液からグルタチオンビーズで GST 融合タンパク質を精製した (図 1B)。GST-p35  $\alpha$  4-7 (52aa) 及び GST-p39  $\alpha$  4-7 (52aa) は GST と考えられる主要なバンドの上方にわずかに検出された。GST と考えられるバンドを含む GSH 溶出画分を用いて阻害活性を調べた。GST-p35  $\alpha$  4-7 (52aa)、GST-p39  $\alpha$  4-7 (52aa) と Cdk5 をインキュベーションした後に、p25 を加えて活性測定を行なったところ、GST-p35  $\alpha$  4-7 (52aa) と GST-p39  $\alpha$  4-7 (52aa) はいずれも Cdk5 によるヒストン H1 のリン酸化を抑えた (図 1C)。GST のみでは阻害を示さないことから p35、p39 の  $\alpha$  4-7 ペプチドが Cdk5 活性を阻害しているものと考えられた。

p35 と p39 の Cdk5 結合領域のより短い  $\alpha$  5-6 ペプチドを化学合成し、他のキナーゼに対する阻害活性を調べた。他のプロテインキナーゼとして GSK3 $\cdot$  と PKA を用いた。GSK3 $\cdot$  については Tau タンパク質を基質として、PKA については Kemptide (ペプチド基質) を用いて活性測定を行った。p35  $\alpha$  5-6 (18aa) と p39  $\alpha$  5-6 (18aa) はいずれも、GSK3 $\cdot$  (図 2A)、PKA (図 2B) を阻害しなかった。p35  $\alpha$  5-6 (18aa) と p39  $\alpha$  5-6 (18aa) は Cdk5 を特異的に阻害することが示された。

本研究では、p35 と p39 の Cdk5 結合領域 ( $\alpha$  5-6) ペプチドが、Cdk5 の特異的阻害剤となりうるか

を検討した。α 5-6 ペプチドは確かに Cdk5 活性を阻害した。それらは他のキナーゼは阻害せず、Cdk5 特異的であった。しかし、p39 α 5-6 の方が p35 α 5-6 より強い阻害活性を示したことや、両方ともいづれの活性化サブユニットによる活性を抑えるなど、当初の予想とは異なった結果も得られた。今後より詳細に検討していく必要があると考えられる。

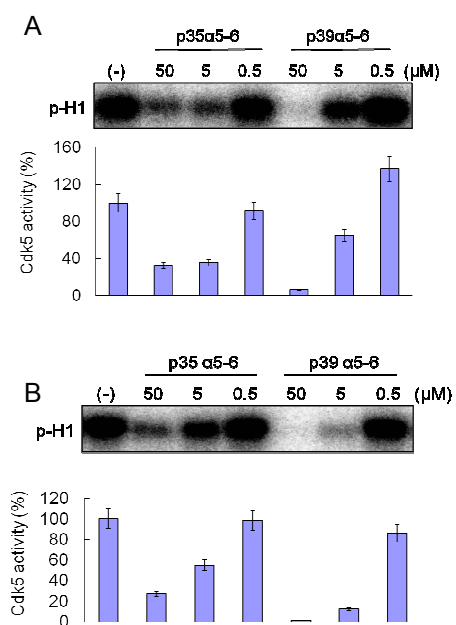
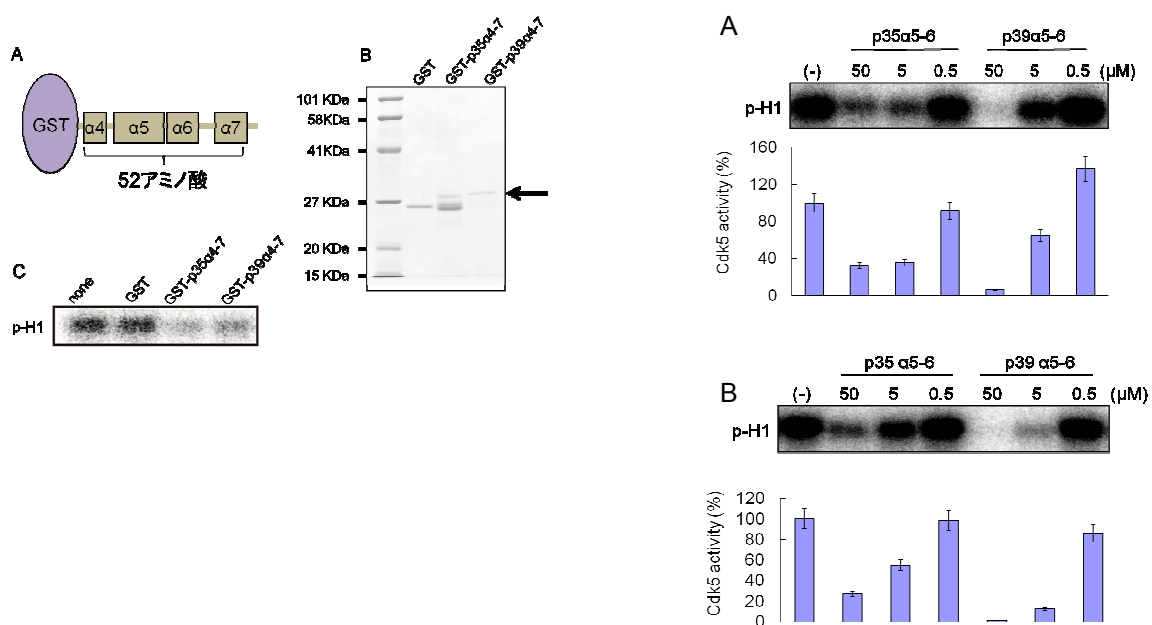


図1 (左) GST 融合 α 4-7 ペプチド(52aa)の精製と Cdk5 活性阻害。(A) GST-p35 α 4-7(52aa)、GST-p39 α 4-7(52aa)の模式図。(B) 精製した GST、GST-p35 α 4-7(52aa)、GST-p39 α 4-7(52aa)の CBB 染色。矢印が GST-p35 α 4-7(52aa)と GST-p39 α 4-7(52aa)のバンド。(C) Cdk5 を GST または GST 融合ペプチドとインキュベーションしてから、p25 を加えて Cdk5 活性測定を行なった時のヒストン H1 のリン酸化。

図2 (右) GSK3b、PKA のキナーゼ活性に対する p35 α 5-6(18aa)-TAT、p39 α 5-6(18aa)-TAT の影響。(A) GSK3b のタウリン酸化に対する p35 α 5-6(18aa)-TAT、p39 α 5-6(18aa)-TAT の影響。タウリン酸化のオートラジオグラフ。(B) PKA (触媒サブユニット) による Kemptide リン酸化に対する p35 α 5-6(18aa)-TAT の影響。

○博士論文・修士論文、卒業研究

【博士論文】

- (1) Kourosch Shahpasand: Phosphorylation of microtubule-associated protein Tau tunes mitochondrial transport by controlling the inter-microtubule spacing

## 【修士論文】

- (1) 石田 愛美： Down-regulation of cyclin-dependent kinase 5 activity by mood stabilizer valproic acid.
- (2) 種坂 祐次郎： p35, p39 の Cdk5 結合領域ペプチドによる Cdk5 活性の特異的阻害

## 5. 生命科学コース：植物ホルモン機構研究室

### ○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、トウモロコシ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た。オーキシシンに関しては、未だに生合成経路、関連遺伝子が特定されていないことから、これに関連するテーマをさらに発展させる方向で取り組みを進めている。

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。

## 6. 生命科学コース：植物環境応答研究室

### ○研究課題

植物の光環境応答に関する研究

### ○研究概要

本研究室では光情報によって制御される植物の発生や生理現象(特に細胞内での葉緑体光定位運動)の光受容から信号伝達、現象発現までの素過程を、シロイヌナズナ、ホウライシダ、ヒメツリガネゴケ、ゼニゴケなど実験目的に適した材料を使用して、細胞生物学、生理学、分子生物学などの技術を用いて解析している。今年度は以下の項目について研究を進めた。(1) シロイヌナズナの葉緑体光定位運動における運動メカニズムの解析 (2) ゼニゴケ葉緑体光定位運動の運動機構の解析 (3) ヒメツリガネゴケ葉緑体光定位運動におけるアクチンメッシュワーク構造の解析 (4) ヒメツリガネゴケ

の葉緑体光定位運動にともなう CHUP1 顆粒の動態 (5) ホウライシダ前葉体細胞における光合成依存葉緑体運動時のアクチンフィラメント変化 (6) シダ植物固有の光受容体 PHY3/neo1 の機能解析 (7) ホウライシダにおけるメタボローム解析

## 7. 生命科学コース：細胞遺伝学研究室

### ○研究課題

ショウジョウバエを用いた遺伝子機能解析

### ○研究概要

高等真核生物における遺伝子発現とその制御機構を解明することを目的として、主にショウジョウバエの変異体を研究材料として用い、神経系の発生、細胞死、ストレス応答、発生、及び行動に関する遺伝子を体系的に同定し、それらの発現制御機構を明らかにするいくつかの研究プロジェクトを進めている。

#### 1) 睡眠に必要なカルシニューリン遺伝子に関する研究

睡眠は様々な動物種において見られる生理現象であり、重要な意義をもつものと考えられている。カルシウム依存性脱リン酸化酵素であるカルシニューリンは神経の機能にかかわっていることが示唆されている。この遺伝子を破壊し表現型を解析したところ、睡眠量が極度に減少するとともに、短寿命になることを明らかにした。

#### 2) 神経筋接合部シナプス形成におけるカルシニューリンの役割に関する研究

カルシニューリンは、神経系の発生やその機能への関与が示唆されている。神経系における機能を詳細に調べるため、幼虫神経筋接合部 (NMJ) におけるシナプスの形態を観察したところ、これら変異体で異常が観察された。更に、CN と sra 変異体の表現型が逆を示したことから、sra が神経において CN の阻害因子として働いていることが示された。また、心臓の拍動制御におけるカルシニューリンの役割についても研究を進めている。

#### 3) 加齢指標蛋白質 30 (SMP30) 構造に関する研究

加齢指標蛋白質 30 (SMP30) は加齢にともない減少するタンパク質としてラットの肝臓から発見された。SMP30 はマウス体内ではビタミン C の合成に関与していることが示されている。しかし、ヒトではビタミン C 合成の最後の酵素である L- グロノラクトンオキシダーゼ (GLO) に変異があるためビタミン C を合成できない。そのため、ヒトの SMP30 にはビタミン C 合成とは異なる機能があると予測されている。ヒト SMP30 とマウス SMP30 の機能の違いを解明するために、生化学実験だけでなく X 線結晶構造解析によるアプローチを行う。ヒトおよびマウス SMP30 の機能の違いを解明するために、X 線結晶構造解析を行った。茨城県つくば市の高エネルギー研究機構にある Photon Factory において、タンパク質の結晶に X 線を照射し、回折データを収集した。ヒト SMP30 におい

て、基質非結合型 1.5 Å (BL-5A), 基質類似体結合型 1.75 Å (BL-17A) の回折強度データの収集に成功し、また、マウス SMP30 については、基質非結合型 1.95 Å (BL-17A), 基質類似体結合型 1.70 Å (BL-17A) の回折強度データの収集に成功した。それぞれの回折データを元に、ヒト及びマウス SMP30 の構造を決定した。

#### 4) 先天性代謝障害モデルの開発と解析

TCA 回路や脂肪酸分解経路に関わる遺伝子の異常は、ミトコンドリアの機能不全、神経発達や運動機能の障害等を引き起す。ショウジョウバエを用いて、先天性代謝障害モデルの開発をおこない、その表現型を解析した。解糖系のピルビン酸脱水素酵素 (PDH), TCA 回路の 2-オキソグルタル酸脱水素酵素 (OGDH) の活性に不可欠なリポ酸転移 (リポイル化) に関わる遺伝子 *LipT2*, および脂肪酸の酸化経路にかかわる *Mtp $\alpha$*  と *Mtp $\beta$*  遺伝子に焦点あて、高速液体クロマトグラフィー質量分析装置 (LC-MS) を用いたメタボロミクス解析により、変異体モデルにおける代謝異常の実態を明らかにした。

#### 5) ショウジョウバエの卵活性化における Ca<sup>2+</sup>シグナルの可視化及びその制御機構

GFP-aequorin を利用した Ca<sup>2+</sup>シグナルの可視化システムを用いて、ショウジョウバエの卵活性化における Ca<sup>2+</sup>流入を解析したところ、哺乳類と昆虫では異なる Ca<sup>2+</sup>チャンネルが働いていることが示唆された。哺乳類と異なり、多くの昆虫の卵活性化は受精に依存しないことが知られており、Ca<sup>2+</sup>流入も別のシステムが用いられていると考えられる。また、活性化に伴う卵内のメタボロームの解析を進めている。

#### 6) ショウジョウバエアルツハイマー病モデルの研究

アルツハイマー病原因遺伝子の一つである *APP* の新規突然変異遺伝子をショウジョウバエに導入し、複眼や他の神経系における表現型を解析した。その結果、新規突然変異遺伝子は他の変異型と比べてより強い毒性を示すことが示唆された。

#### 7) 昆虫の自然免疫系

ショウジョウバエの免疫反応の一つと考えられているメラニン合成に関わる因子について解析をした。

#### 8) 昆虫外骨格マトリクス形成におけるラッカーゼの機能

感染時の外骨格修復・強化に関わる因子の探索を行いながら、候補となる遺伝子のラッカーゼ系との関わり等について解析を進めている。

○博士論文・修士論文、卒業研究

【博士論文】

- (1) 天野晶子: Kinetic studies of ascorbic acid transporter using SMP30/GNL knockout mice deficient for ascorbic acid biosynthesis

## 8. 生命科学コース：環境微生物学研究室

### ○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°C域に発達している微生物マットを対象とした。これまでの研究で本微生物マットの嫌氣的代謝には、緑色系状性光合成細菌、発酵性細菌および硫黄還元細菌、硫酸塩還元細菌が主に関わっていると考えられている。また緑色系状性光合成細菌および発酵性細菌については分離培養に成功しており、発酵性細菌は微生物マット内で水素生産者として働いていると考えられる。本年度は特に嫌氣的な硫黄化合物の酸化/還元注目した。

微生物マットの硫黄還元能を調べるために、採取した微生物マットに人工温泉水と元素硫黄を加えて 65°Cで嫌氣的に維持した。一定時間後に硫化水素濃度を測定すると、硫化水素の生成が観察された。また水素気相下で同様の試験をすると、生成する硫化水素濃度は高くなった。水素を電子源とした硫黄の還元が考えられる。また光照射条件では硫化水素の生成が抑制されたことから、光合成細菌による硫化水素の消費が考えられる。以上から発酵性細菌によって生産された水素は、これまでに報告されている硫酸塩還元細菌だけでなく、硫黄還元菌によっても消費されていると考えられた。

微生物マットを用いたこれまでの研究と合わせると、この群集内では水素、硫黄化合物を介して電子が循環していると考えられた。また、微生物マットが硫化水素または水素を電子源とした光独立栄養条件下で生育することが観察されたので、炭素化合物も電子循環に関与している事が示唆された。以上のように、本研究では、温泉微生物群集内における水素生産者と消費者を特定し、電子循環の概念を示すことができた。

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特定およびマット全体での活性測定に留まった。

## 9. 生命科学コース：細胞生化学研究室

### ○研究課題

細胞の増殖と恒常性維持に関わるタンパク質の動態解析

## ○研究概要

当研究室では、構造不良性を内含する新合成蛋白質を特異的に認識する新しいシャペロン様蛋白質 BAG6 を、最近、同定した。本プロジェクトでは、BAG6 の代謝的安定性を、<sup>35</sup>S-メチオニンを用いたラベル実験で解析した。また、極めて寿命の短い新合成不良蛋白質を追跡するため、<sup>35</sup>S-メチオニンでこれらを標識する実験にも取り組んだ。これらの成果は一昨年下記論文にて公表した。また、これと相互作用するユビキチン様タンパク質がアポトーシスの惹起、あるいは神経変性疾患の進行に関与することを最近の研究から見出した。これらのうちのいくつかは短寿命蛋白質であることが RI を用いたラベル実験から判明し、今後の出版に向けて解析を続けている。さらに細胞周期や生殖系列細胞の形成に関わる蛋白質群が細胞内でリン酸化を受けうることを本研究で見いだしつつあり、<sup>32</sup>P を用いた標識実験を進めつつある。これらの実験についても着実に成果をまとめていきたい。

## ○博士論文・修士論文、卒業研究

### 【博士論文】

(1) 賀川裕貴：ヒト腫瘍抑制遺伝子産物 Patched 細胞質ドメインの発癌における機能

## 10. ヘルスプロモーションサイエンス学域：栄養生化学研究室

### ○研究課題

消化管におけるミネラル吸収調節メカニズムに関する研究

### ○研究概要

鉄の吸収量が決定されるメカニズムについて、ラット生存下で消化管ループを用いて解析している。鉄栄養状態の異なるラットを作成し、消化管管腔内の鉄が→小腸粘膜細胞内→門脈血へ移行する過程を定量的に分析して、鉄の種類・濃度が鉄吸収量へ及ぼす影響について明らかにする。本年度は特に非ヘム鉄と輸送体の異なるヘム鉄の吸収過程について検討した。南大沢キャンパスの RI 棟では、ラットの呼気の収集が可能な実験エリアで <sup>59</sup>Fe の使用が認められていないため、現在は RI の使用を断念している。

## 11. ヘルスプロモーションサイエンス学域：運動分子生物学研究室

### ○研究課題

骨格筋における糖および脂質代謝調節機構の解明

### ○研究概要

骨格筋は血液中に過剰になった糖および脂質の「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。

「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

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。本研究室は、骨格筋の糖および脂質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ことを目的とする。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。このシステムを用いて平成23年度は、1)  $RxR\gamma$  ノックアウトマウスの骨格筋では GLUT1 の発現量が低下し糖取り込みが減少することを発見、2) Myo1 が糖輸送を調節する新規分子であることの発見、3) 筋収縮は細胞内脂質を減少させるだけでなく、ある脂質種については増加させることの発見、等の成果を得た。

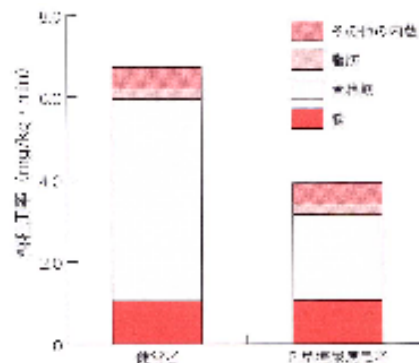


図1 各種成分の利用率 一般の利用率が低下が糖尿病に直結

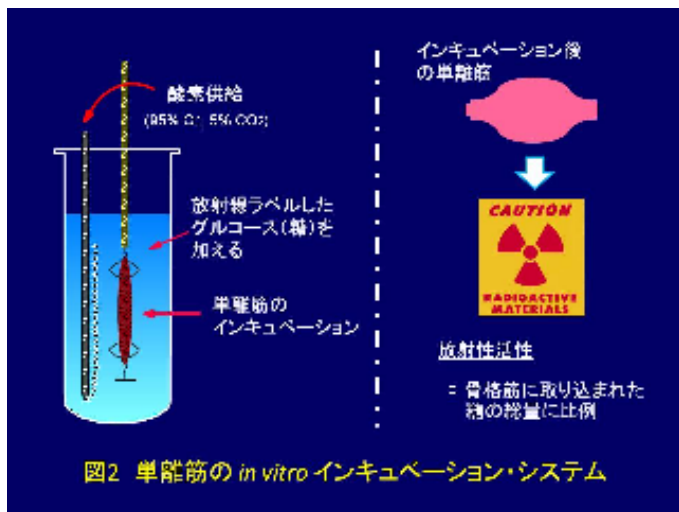


図2 単離筋の *in vitro* インキュベーションシステム

○博士論文・修士論文、卒業研究

【修士論文】

- (1) 松山 和貴：植物性食物由来抽出物による骨格筋での糖輸送促進機構の解明
- (2) 宮武 正太：筋収縮によって骨格筋から分泌されるマイオカインの網羅的探索方法確立とそれによって発見された macrophage migration inhibitory factor の細胞内情報伝達に与える影響

【卒業論文】

- (1) 稲垣 晶子：パナキサトリオールが骨格筋への糖取り込みに与える影響の検討
- (2) 杉岡 裕恒：植物由来成分による血糖値上昇抑制作用メカニズムの解明
- (3) 中村 実緒：骨格筋培養細胞を用いた新規の筋収縮システム構築

## IV 学外共同利用研究機関あるいは学内のX線装置を利用して行われた研究

### 1. 物理学コース：粒子ビーム物性研究室

#### ○研究課題

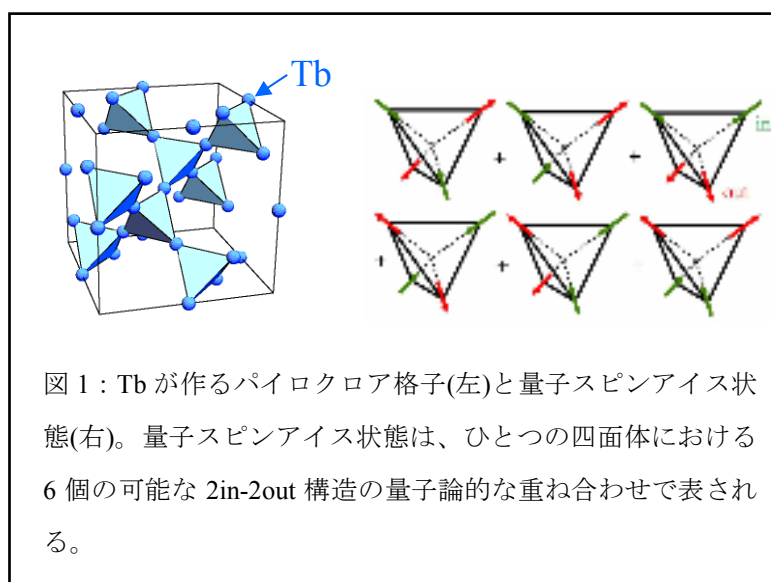
中性子線・X線を用いた物性研究

#### ○研究概要

結晶構造の幾何学的特徴のために、スピン対での安定配位が系全体では同時に実現できないフラストレートしたスピン系では、様々な特異な性質が現れる。我々は、中性子散乱・X線散乱の手法を用いてそのようなフラストレーションを抱える磁性体を対象に研究を行っている。本年度は以下の研究について成果を得た。

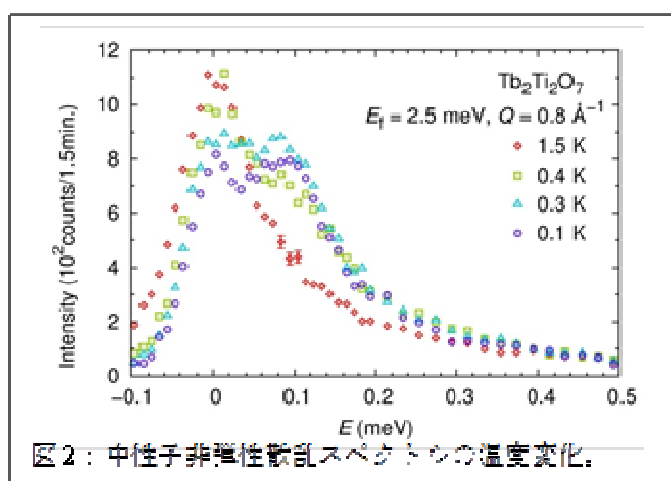
#### ○ $Tb_2Ti_2O_7$ のスピ液体状態における量子スピン揺らぎ

$Tb_2Ti_2O_7$  は、パイロクロア格子と呼ばれる四面体をユニットとしたフラストレート格子の磁性体である。短距離磁気相関が数 K の温度域で発達しているが、極低温領域の 50 mK まで長距離磁気秩序を持たないことから、強く揺らいだスピン状態を研究する格好の舞台として興味を集めてきた。 $Tb_2Ti_2O_7$ の基底状態が Tb 原子間程度の短距離秩序しか示さない理由は何なのかという問題は、幾何学的フラストレートを示す多くの磁



性体研究の中でも、未だ解き明かされていない疑問のひとつである。興味深い理論的な考え方に、 $Tb_2Ti_2O_7$ では多くの縮退したスピアイス状態間を量子力学的に揺らいでいる基底状態が実現している、すなわち「量子スピアイス状態」と呼べるようなものではないか、という仮説がある。

我々は、 $Tb_2Ti_2O_7$ が通常の長距離磁気秩序を示さない事実は、安定に合成可能である多結晶を用いた実験で確立されている点に着目し、多結晶サンプルを用いればこの系のスピ液体的な状態を調べることが可能であると



予測を立て、多結晶を用いた中性子非弾性散乱実験を行った。

図2に典型的なエネルギースペクトルの温度変化を示す。興味深いことに、これまでの単結晶の実験データとは大きく異なり、0.4 K 付近でエネルギースペクトルに変化が起こり、熱揺らぎを示す常磁性状態から、量子揺らぎを示すスピン液体状態へと状態変化が起こることがわかった [1]。この系は、2 K 以下の十分低温で  $S_{\text{eff}} = 1/2$  の量子スピン系と見なせるため、基底状態はある種の量子スピン液体状態と結論でき、興味深い[1]。

#### ○低温 X 線散乱実験

これまでに単結晶を用いた研究から、 $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  の格子定数の温度変化には 20 K 以下から異常な負の熱膨張を示すことが報告されていた。我々は、スピン液体的挙動を示す多結晶試料でも同様な振る舞いがあるのかを調べるべく、H22 年度に導入された高分解能 X 線装置に、新たに低温装置を組み合わせ、4 K までの「低温 X 線散乱実験」を行った。その結果、粉末試料の格子定数の温度依存性には、単結晶で報告されたような異常な負の熱膨張がないことを明らかにした[2]。これは、 $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  で実現するスピン液体の謎に迫っていく重要な実験結果であるが、同時に試料によって性質が違ってくるとを浮き彫りにした結果でもあり、興味深い。

我々は同様のテクニックを用いて共同研究で  $\text{Fe}_{1+d}\text{Te}$  における低温の構造変化についても研究し、低温で多段階的に起きるその実態を明らかにした[3]。

以上のように、高分解能 X 線装置を 4 K の低温まで使用可能にし、実験室レベルで X 線散乱実験を行えるようになったことは、本年度の特筆すべき成果のひとつである。低温 X 線散乱実験は、今後、学内の他の研究室との共同研究も視野に発展させていくことが可能であると期待している。

## 2. 物理学コース：電子物性研究室

#### ○研究課題

強相関電子系物質の電子状態の研究

#### ○研究概要

我々は、新たな特性の期待できる希土類を含む化合物の結晶を育成し、二つの視点から研究を進めている。一つは、基礎物理的な興味に基づいて、f-電子の強い相関効果に起因する新奇現象を探索し、見出された興味深い現象の機構を解明するという視点であるが、さらに、これらの物質の示す新奇特性の実用的な可能性を追求するというもう一つの視点も重要視している。育成した試料の評価および物性研究において、X 線および中性子線を用いた構造解析や磁性研究、単結晶の結晶方位決定は、非常に重要である。Spring-8 における X 線吸収や非弾性 X 線散乱実験も含め、研究の進展に大きく貢献している。基本物性測定の結果も含めて、本年度の研究成果を以下にまとめる。

#### 1) Yb 系充填スクッテルダイト ( $\text{YbFe}_4\text{P}_{12}$ 、 $\text{YbOs}_4\text{Sb}_{12}$ ) の単結晶育成と物性評価

重希土類を含む充填スクッテルダイトは合成が困難であり、これまで比較的容易な P 系について高圧下で合成された多結晶での物性報告がなされてきたが、試料の純良性、異方性の評価の観点から単結晶による評価が欠かせない。通常の結晶構造でも変化に富んだ c-f 混成効果が見出される Yb 系充填スクッテルダイトの結晶育成と物性評価が望まれたが、なかなか実現しなかった。我々は、高圧下フランク法により、興味深い特性が期待された、格子定数の最も小さな  $\text{YbFe}_4\text{P}_{12}$  と最も大きな  $\text{YbOs}_4\text{Sb}_{12}$  について、基礎物性評価に適う単結晶の育成に成功し、測定を進めた。その結果、帯磁率測定からともに Yb の価数は 2 価に近いことが分かった。また、両物質とも金属伝導を示すが、前者では、多結晶試料で報告された抵抗極小が、大きさは抑制されるものの、単結晶でも存在することが確認された。 $\text{YbFe}_4\text{P}_{12}$  においては、低温比熱に明確な非フェルミ液体的振舞が見いだされた。

## 2) $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$ の磁場 [111] 方位に出現する高磁場秩序相の秩序変数と起源

$\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$  は Pr 系としては、極めて重い電子状態 (FL) が疑いなく確認された物質であり、最も精力的に研究された充填スクッテルダイトの一つである。長い間解明されなかった低温・低磁場非磁性秩序相は、紆余曲折の末、スカラー型の多極子秩序相 (SOP) であることが分かり、磁場により抑制すると、殆どの磁場方位で重い電子状態が誘起される。我々は、磁場が [111] 方位の近傍に加えた場合には、顕著な非フェルミ液体状態 (NFL) が現れることを見出したが、その後、[111] 方位のごく近傍で新たな秩序相 (HOP) が出現することが分かった。この奇妙な新秩序相について、結晶場準位の交差によるとの提案はなされたものの、低温・強磁場が必要なことから、機構の解明は進んでいなかった。今回、純良単結晶で、より低温 (30mK)、高磁場 (18T) までの電子輸送効果測定を行い、[111] 方位での SOP、HOP、HF、LF の関わる相図を明らかにした。更に、その過程で、HOP の相内に新たな相境界を発見した。これらの結果により、HOP 相の秩序変数が同定され、起源の解明がなされること期待している。

## 3) $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ における 4f 電子と原子核スピンの複合状態形成

$\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$  の低温電荷秩序相内において、Pr イオンの持つ 4f 電子が、 $^{141}\text{Pr}$  核スピンと超微細相互作用を通して結合することにより、両者が複合した特異な量子状態が形成されていることを実験的に確認し報告した (図 1 参照: 科学新聞、日本物理学会誌に紹介記事掲載)。この複合状態を持つイオンが結晶中で規則正しく配列している状態の観測は、固体中では初めてである。低温で吐き出されるエントロピーがこの複合多重項状態の形成と矛盾しないこと、また、本実験結果を他の Pr 化合物における測定結果と系統的に比較することにより、Pr イオンの超微細結合定数が化合物に依存しないこと (Pr イオン内部の局所的環境で決定づけられていること) を明らかにした。

## 4) $(\text{Sm}_x\text{La}_{1-x})\text{Os}_4\text{Sb}_{12}$ における重い電子状態の Sm イオン価数

$\text{SmOs}_4\text{Sb}_{12}$  における磁場の影響を受けない重い電子状態 (S. Sanada *et al.* J. Phys. Soc. Jpn. **74**, 246 (2005) にて報告。第 15 回日本物理学会論文賞受賞) の形成メカニズムを明らかにするために、4f 電子を含まない  $\text{LaOs}_4\text{Sb}_{12}$  との合金系  $(\text{Sm}_x\text{La}_{1-x})\text{Os}_4\text{Sb}_{12}$  の基礎物性測定を進めている。 $\text{SmOs}_4\text{Sb}_{12}$  の Sm イオ

ン価数が顕著な温度依存をすることが報告されたのを受けて、本合金系の Sm イオン価数を Sm L3-edge の X 線吸収スペクトル測定(蛍光法)を行ない調べた(SPring-8 BL01B1 課題番号:2011A1436)。その結果、 $x < 1$  の試料についても、 $x=1$  と同様に、Sm イオン価数が 150~200 K あたりから降温とともに減少していること、また、 $x$  の低下に伴い、Sm イオン価数が 2 価側へシフトしていることを明らかにした。低温における電子比熱係数(電子有効質量を反映)と Sm イオン価数の関係は、本系における重い電子状態形成メカニズムを明らかにする上で重要なヒントを与えているものと思われる。

#### 5) 超伝導体 $\text{Pr}(\text{Os}_{1-x}\text{Ru}_x)_4\text{Sb}_{12}$ のラトリング-4f 電子結晶場励起の束縛状態の探索

非従来型の重い電子超伝導体  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  と従来型超伝導体  $\text{PrRu}_4\text{Sb}_{12}$  との合金系  $\text{Pr}(\text{Os}_{1-x}\text{Ru}_x)_4\text{Sb}_{12}$  の  $x=0.68$  近傍で、Pr イオンの局所原子振動(ラトリング)と結晶場励起の励起エネルギーが交差しており、そこでは両者が束縛した新奇な複合状態を形成している可能性があることをこれまでに報告した。このことを実験的に検証するために、非弾性 X 線散乱実験によるラトリング励起の観測を、高輝度光科学研究センターの筒井智嗣氏と共に、SPring-8 のビームライン BL35XU を用いて前年度に引き続き行った(課題番号:2011A1366)。ラトリング励起のピークの半値巾が低温で増大する振る舞いが  $x=0.68$  でのみ起きていることをフォノンスペクトル測定で確認した。これは束縛状態の形成を示唆する異常である可能性がある。今後、他の測定手段も組み合わせ、これを検証する。

#### 6) 非磁性基底状態を持つ $\text{PrT}_2\text{Al}_{20}$ ( $T = \text{Nb}, \text{Ta}$ ) における新奇基底状態の探索

新規カゴ状物質  $\text{RT}_2\text{A}_{20}$  は 16 個の Al サイトによって構成されるカゴの中に R サイトが位置するカゴ状構造をしており、一方、T サイトは三角形を基本とした幾何学的フラストレーションを内在したパイロクロア構造をしており、二つの特徴的な構造が共存している。そのため、両方の構造に起因する物理が絡み合った興味深い現象の実現が期待されており、実際に様々な物質において強相関電子物性の発現が相次いで報告されている。その中で  $\text{PrT}_2\text{Al}_{20}$  ( $T = \text{Ti}, \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$ ) の系で結晶場励起状態に起因する近藤効果及び、 $\Gamma_3$  二重項に起因する多極子秩序、四極子近藤効果の実現可能性が議論されており、特に注目を集めている。我々はこれまで、4d, 5d 電子を持つ  $\text{PrT}_2\text{Al}_{20}$  ( $T = \text{Nb}, \text{Ta}$ ) の単結晶試料を用いた低温物性測定を行い、非磁性  $\Gamma_3$  二重項に起因する非フェルミ液体的な振る舞いを示すことを明らかにしてきた。今年度は、基底状態の詳細を明らかにするために  $\text{PrT}_2\text{Al}_{20}$  ( $T = \text{Nb}, \text{Ta}$ ) の純良単結晶を用いて、希釈冷凍機温度までの抵抗、ホール係数、磁化、比熱測定を行った。 $\text{PrNb}_2\text{Al}_{20}$  については、2 K までの抵抗と 0.1 K までの DC 磁化測定からは非フェルミ液体的な振る舞い( $\rho \sim T^{1/2}$ ,  $m \sim -T^{1/2}$ )を示したが、磁場中での  $C/T$  の温度依存性からは 0.8 K 付近でほとんど磁場依存性を示さないブロードなピークを持ち、低温で一定値( $\gamma \sim 1.2 \text{ J/molK}^2$ )を取るフェルミ液体的な振る舞いを観測した。 $\text{PrTa}_2\text{Al}_{20}$  については、比熱で  $T \sim 0.8 \text{ K}$  で印加磁場方向に対して異方的な振る舞いを示すピークを観測し、抵抗においてもピークを示す温度から  $\rho$  が減少することを観測した。これらの実験から得られたピークの磁場依存性、異方性から何らかの多極子秩序を起こしていると考えられる。これに加えて、転移後においても  $\text{PrNb}_2\text{Al}_{20}$  と同様な大きな電子比熱係数( $\gamma \sim 1.5 \text{ J/mol K}^2$ )を持っており、両物質は非磁性基底状態を持つにもかかわらず、重い電子状態を実現している可能性が考

えられる。今後、上記の新奇状態の起源を明らかにすべくこれらの物質の研究を進める予定である。

#### 7) $\text{SmTi}_2\text{Al}_{20}$ における磁場に依存しない相転移および重い電子状態の起源探索

昨年度、上で記したカゴ状物質の一つである  $\text{SmTi}_2\text{Al}_{20}$  が、40 K 付近に近藤効果を示唆する抵抗率の上昇を示すことを明らかにし、複数の f 電子を持つにもかかわらず強い cf 混成を示す珍しい系であることを明らかにした。さらに、温度を下げていくと、 $T = 6.5 \text{ K}$  に相転移を示唆する比熱のピークを示すがその転移温度がほとんど磁場に依存しないことを見いだした。今年度は、さらに低温の比熱測定を行うことにより、その秩序状態の詳細について研究を行った。その結果から、秩序状態に磁気モーメント ( $0.5 \mu_B$ ) が存在することを明らかにし、それに加えて、転移温度以下においても比較的大きな電子比熱係数を持つ重い電子状態を形成しており、その状態がほとんど磁場に依存しないことを見いだした。このような磁場に鈍感な重い電子状態は本研究室で研究を行っている  $\text{SmOs}_4\text{Sb}_{12}$  においても観測されているが、その起源は近藤効果による重い電子状態形成のシナリオでは説明することができず、その基底状態の詳細に興味を持たれる。今後、遷移金属を他の 3d, 4d, 5d 元素に置換した物質も含めてこれらの物質の研究をさらに進める予定である。

#### 8) 異方的な籠状物質 $\text{RAu}_3\text{Al}_7$ (R:希土類) の単結晶育成と物性探索

充填スクッテルダイトが示す興味深い物性の多くにおいて、希土類元素を囲む15属元素が作る籠状構造が重要と考えられており、その重要性は、最近研究が進められている  $\text{RT}_2\text{X}_{20}$  (R:希土類, T:遷移金属, X:Al, Zn) でも確認されている。両物質系ともに立方晶系であり、希土類元素の適度に高い対称性も、特異物性出現のための要素と考えられることから、異方的な籠状物質として  $\text{RAu}_3\text{Al}_7$  を選択し、フラックス法による単結晶育成と基礎物性評価を開始した。 $\text{CeAu}_3\text{Al}_7$  は磁気異方性が大きく、2.5Kで強磁性転移を示すが、電気抵抗は $\sim 20\text{K}$ 以下で近藤効果を示唆する $-\log T$ 依存を示す。常圧で結晶育成の育成が実現していない参照系 $\text{LaAu}_3\text{Al}_7$ についても、最近、高圧下フラックス法により単結晶育成に成功しており、更に系統的な物性測定を計画している。

○博士論文・修士論文、卒業研究

##### 【修士論文】

- (1) 中間 章浩：超高エネルギーニュートリノ岩塩検出器のための電子ビームの照射による岩塩温度上昇と電波反射測定

##### 【卒業研究】

- (1) 小野 修平：低温における微小試料の高精度熱電能測定装置の開発
- (2) 西田 容平：カゴ状化合物  $\text{TmTr}_2\text{Al}_{20}$  (Tr=Ti, V) の単結晶育成と物性測定
- (3) 増田 隼人： $\text{SmAu}_3\text{Al}_7$  の単結晶育成と物性測定

### 3. 物理学コース：宇宙物理実験研究室

#### ○研究課題

宇宙線観測用 X 線検出器の開発

#### ○研究概要

超伝導遷移端型温度計 (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、5.9 keV の X 線に対して 2.8 eV (FWHM) のエネルギー分解能を達成した。これは NASA が持つ世界記録 1.8 eV に迫る値であり、日本記録である。我々はさらに将来の衛星に向けた、世界最大級の撮像用 256 ピクセル素子を開発し、4.4 eV の分解能も達成した。

将来衛星用の多ピクセル素子では数百ピクセル分の超伝導配線を、1cm 角程度の領域に這わせなくてはならず、配線同士は必然的に密集する。この場合、自己インダクタンスによるノイズや相互インダクタンスによる電氣的クロストークが問題となりうる。こうした観点から我々は世界に先駆けて、積層配線の開発を開始した。構造図を図 1 に示す。上から見ると上部下部の配線は全く重なっているようだが、断面で見ると、絶縁膜をはさんだサンドイッチ構造となっており、TES ピクセルの横にある contact hole で導通している。この構造であれば、電流の行き帰りのループを最小に押さえることができ、自己・相互インダクタンスを最小化できる。さらに上下の配線が同じ場所を通るため、省スペースとなる。

我々はセイコーインスツルメンツ、セイコーナノテクノロジーと共同で積層配線付き TES の 20x20 アレイを製作した。図 2 に完成した素子の図を示す。上下の配線は 1  $\mu\text{m}$  程度のアラインメント精度で一致している。上下の配線幅は 10  $\mu\text{m}$ , 15  $\mu\text{m}$  である。我々は TES と配線のコンタクト部の電氣的接触を良くするための逆スパッタの条件出し、TES パターニングに用いる金エッチャントの調整などを行い、図 3 に示すような超伝導遷移を確認した。しかし、残留抵抗が大きい、歩留まりが悪い (~60%) といった問題があるため、今後、改善の余地がある。本成果は超伝導検出器の国際学会でポスター発表を行い [1]、収録論文を発表した [2]。またアメリカ超伝導学会での発表を予定している [3] ほか、国内学会の口頭・ポスター発表 [4-7] などとして発表済みもしくは発表予定である。

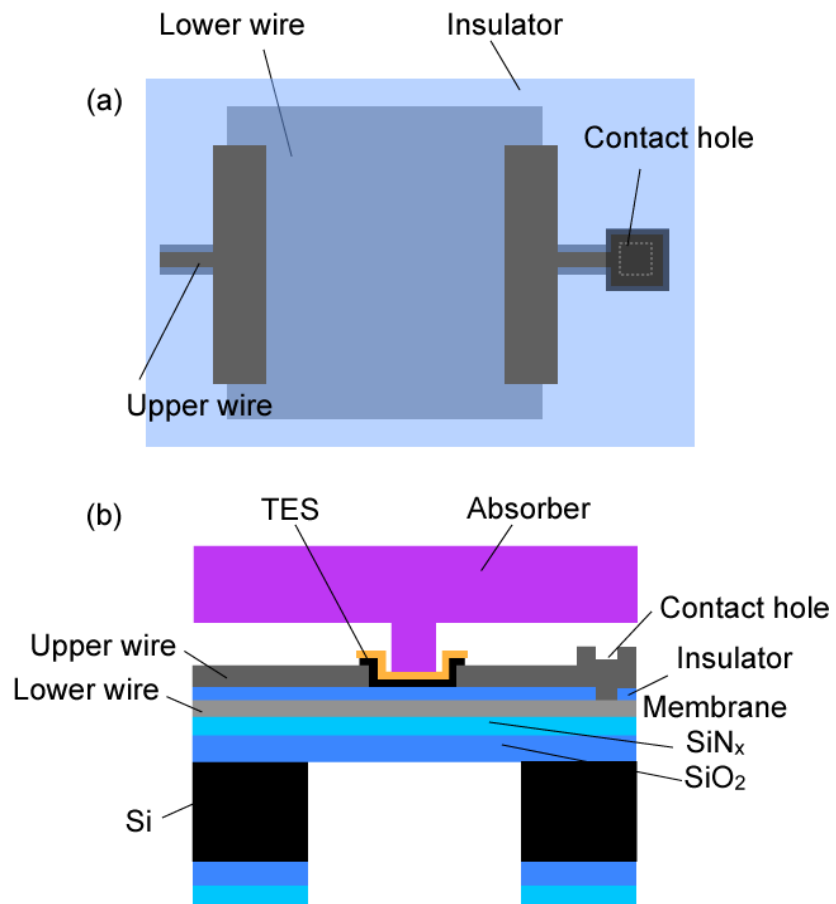


図 1. 積層配線を用いた TES 型 X 線マイクロカロリメータの構造図。

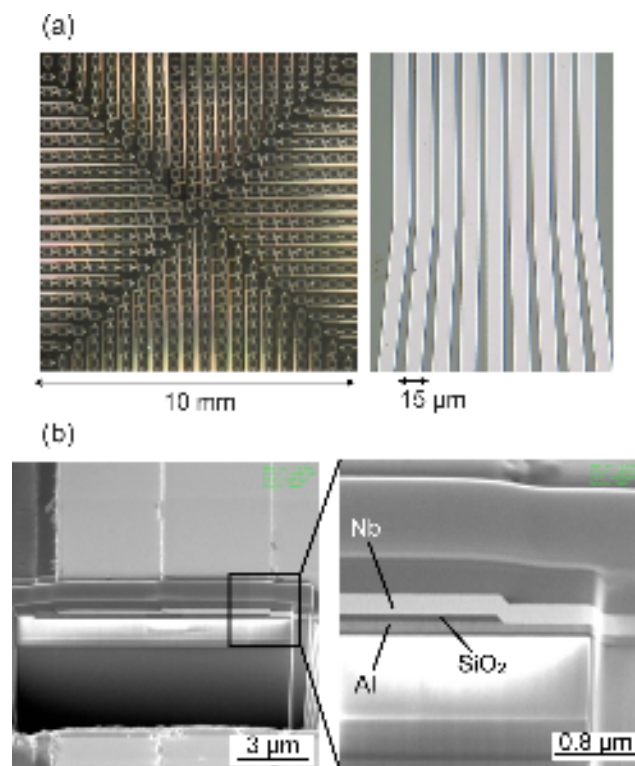


図 2. 試作した超伝導積層配線の写真。



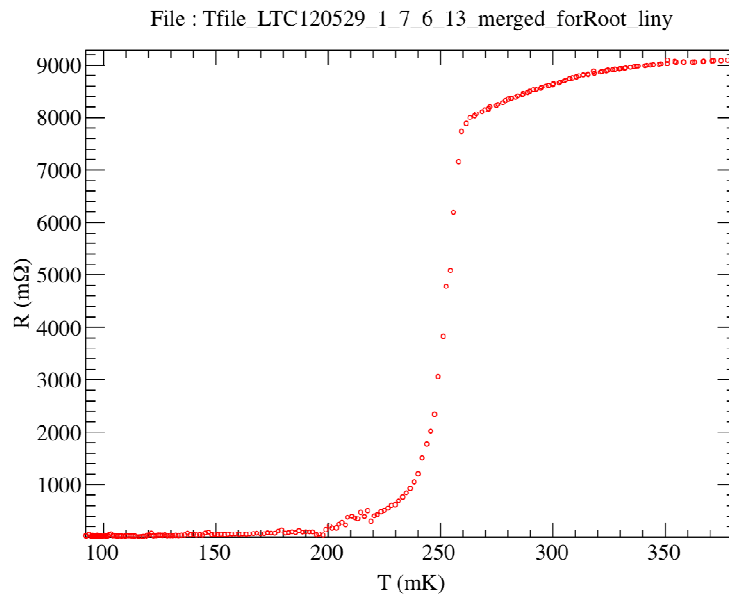


図 3. 試作した 20x20 TES アレイのうち 1 ピクセルの抵抗-温度曲線。

#### 4. 物理学コース：高エネルギー実験研究室(千葉研究室) / 光・マイクロ波工学(上條研究室)

##### ○研究課題

誘電率の放射線照射効果に関する研究

##### ○研究概要

##### 岩塩超高エネルギーニュートリノ検出器の研究開発

超高エネルギーニュートリノ ( $10^{16}\text{eV}\sim 10^{19}\text{eV}$ ) は宇宙空間で超高エネルギー宇宙線と宇宙背景輻射との衝突で生成されることが推定されています。飛来数が  $1/(\text{day}\cdot\text{km}^2)$  と低いいため 50Gton (岩塩体積  $3\times 3\times 3\text{km}^3$ ) の検出媒質が必要となります。巨大天然岩塩鉱中での超高エネルギーニュートリノ反応で惹起されたハドロン及び電磁粒子群よりなるシャワーを捉える方法として、我々の発見した電波反射効果を利用する研究を行なった。日本原子力研究開発機構高崎量子応用研究所の 1 号加速器の 1~2MeV 電子ビーム照射による直径 20mm の岩塩あるいは氷充填同軸管で 435MHz 電波電力反射率は  $10^{19}\text{eV}$  の照射エネルギーに対して  $10^{-6}$  の反射率が得られた。電波反射機構を解明する為に、反射電波の位相測定を行った。従来から弱い反射強度電波 A を測定する為に送信波を分岐減衰させて可変位相器を通した信号 B と合成した。電子ビームを照射しない時には合成信号がゼロとなるように信号 B の位相を可変位相器で  $180^\circ$  移動して合成する零位法を用いて電子ビーム照射時の反射電波測定を行ってきた。

本研究では反射電波の送信波に対する位相を測定する為に National Instrument 社の LabVIEW を用いて電子ビーム照射時にも合成位相がゼロとなるように可変位相器を調節し、可変位相器の移動位相値を記録した。氷充填同軸管において図 1 のように記録した移動位相値は反射電波の位相値と

等しくなることで位相測定を行った。この位相値から反射電波強度を計算したところ、別途測定した反射電波強度と等しくなることが確認された。電波反射の原因は電子ビーム照射による岩塩および氷の温度上昇による誘電率の増加による位相変化であることが明らかとなった。

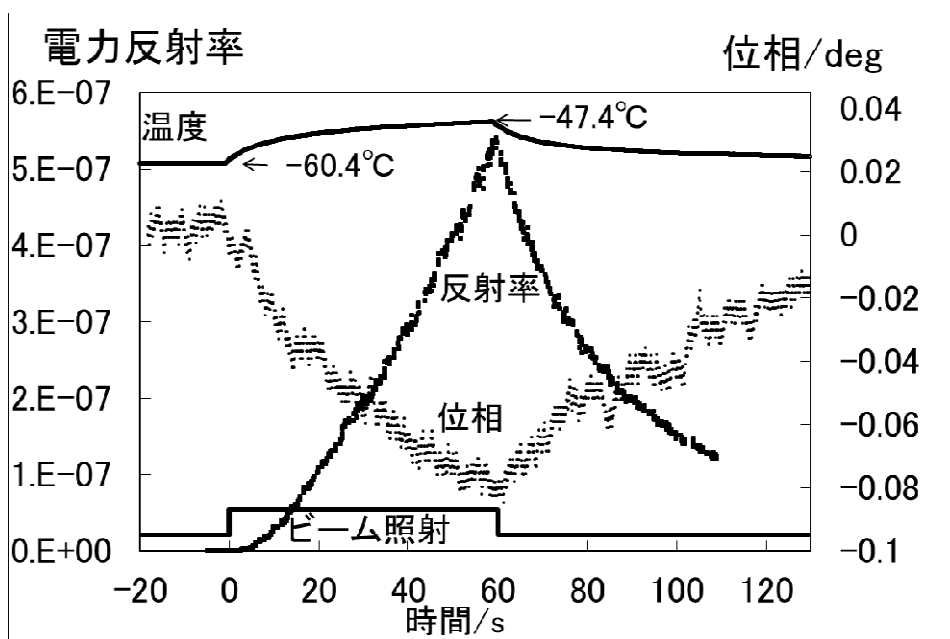


図 1

○博士論文・修士論文、卒業研究

【卒業研究】

(1) 矢野 浩之：超高エネルギーニュートリノ岩塩検出器のための電波反射における位相測定

## 5. 化学コース：物性物理化学研究室

○研究課題

分子性物質の物性と構造研究

○研究概要

1,3,2-Dithiazole 基 (図 1) は硫黄原子と窒素原子を含む複素環  $\pi$  共役系を有する。この置換基は複数の酸化状態を取ることができ、不対電子を持つ場合でも安定である。1,3,2-Dithiazole 基を有する分子の多くは固体状態ではスタッキングカラム構造を形成するが、スタックカラム間にも  $S \cdots N$  または  $S \cdots S$  原子間近接を介した、水素結合に匹敵する強い分子間力 (図 1) が働き、分子配列制御がある程度可能である。そのため有意義な電子物性の発現が期待できる物質群であり、最近注目を集めている。

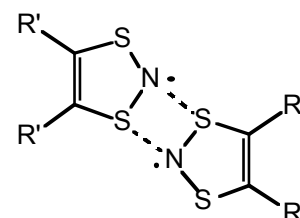


図 1. 1,3,2-Dithiazole と分子間接触相互作用。

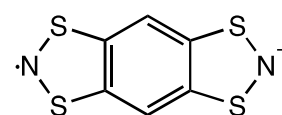


図 2. BBDTA<sup>+</sup>

1,3,2-Dithiazole 誘導体 BBDTA<sup>+</sup> (図 2) は非局在化した不対電子と+1 価の正電荷を有するラジカルカチオンである。これまでの研究では BBDTA<sup>+</sup> と様々な形状のアニオンとを組み合わせ、30 種類以上のイオン性結晶を作成し、構造解析と磁気測定を行ってきた。その結果、対アニオンのサイズ、形状に応じて、BBDTA<sup>+</sup> が様々な分子配列を取り、従来の分子磁性体よりも比較的高い温度で、常磁性相から強磁性相、反強磁性相、フェリ磁性相、反磁性相などへの相転移を示すことを明らかにしている。

本研究では BBDTA<sup>+</sup> と、Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、I<sup>-</sup> といった単原子アニオンまたは複雑な分子構造を有する金属ジチオレン錯アニオンを組み合わせたイオン性結晶を作成し、試料の結晶構造解析と磁気測定を試みた。その結果、Cl 誘導体において、常磁性-反磁性相転移を 160 K 近傍で示すことを明らかにしたので紹介する。

図 3 に BBDTA<sup>+</sup> と Cl<sup>-</sup> とのイオン結晶 BBDTA<sup>+</sup>•Cl<sup>-</sup> の常磁性磁化率の温度依存性を示す。□ はオリジナルデータ、○ は Curie 常磁性項を差し引いたデータである。この物質は室温近傍で BBDTA<sup>+</sup> 間に強い反強磁性的相互作用を有する常磁性状態であった。温度の減少とともに常磁性磁化率 (○) は減少し、160 K 付近で変曲点を経て、50 K 以下ではほぼ零となり、反磁性基底状態を取ることがわかった。この物質は 160 K 近傍で常磁性-反磁性転移を示すものと考えられる。

上述の磁気挙動の起源を突き止めるため、200 K および 90 K で結晶構造解析を行った。いずれの温度でも BBDTA<sup>+</sup> 分子が積層した分子配列

を有していたが、常磁性を示す 200 K では分子は積層方向に等間隔 (最近接原子間距離  $d(S\cdots C) = 3.473 \text{ \AA}$ ) で並んでいたのに対して、100 K では積層方向の格子定数 ( $a$  軸) に倍化が認められ、分子間隔は交互に長短を繰り返していた ( $d(S\cdots C) = 3.422 \text{ \AA}, 3.522 \text{ \AA}$ )。これらの実験結果から、この相転移の機構が Spin-Peierls 的な機構で進み、分子間隔の近い部位で結合が生じることにより、反磁性状態を取ることが明らかとなった。

## 謝辞

本研究を行うに当たり、分子科学研究所の中村敏和准教授、古川貢博士、藤原基靖博士、岡野 芳則博士にお世話になりました。この場を借りてお礼申し上げます。

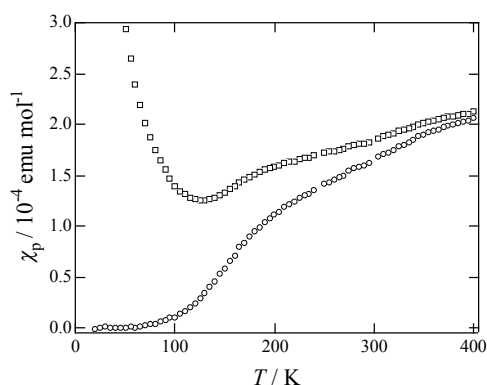


図 3

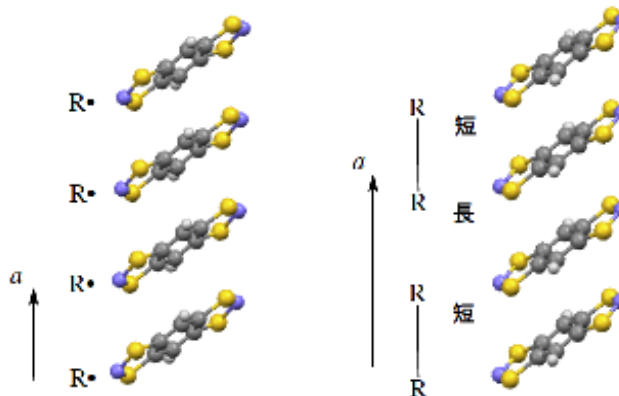


図 4. 200 K

図 5. 90 K

○博士論文・修士論文、卒業研究

【修士論文(X線装置を利用)】

- (1) 上村 勇介：トリチアン環を有する新規ドナー分子の開発
- (2) 磯 大介：ヨウ化TTPドナーを用いた分子配列の制御
- (3) 高橋 和之：分子性導体の一軸圧下X線結晶構造解析

【卒業研究(X線装置を利用)】

- (1) 渥美 徹也：BDA-TTP 超伝導体の構造と重なり積分
- (2) 内山 亮子：有機伝導体を目的とする DTDA-TTP の合成
- (3) 三友 ゆうり：有機伝導体(DODHT)<sub>2</sub>SbF<sub>6</sub> の一軸圧下における伝導挙動の研究
- (4) 米山 翔太：新規有機ラジカル誘導体の合成と物性評価

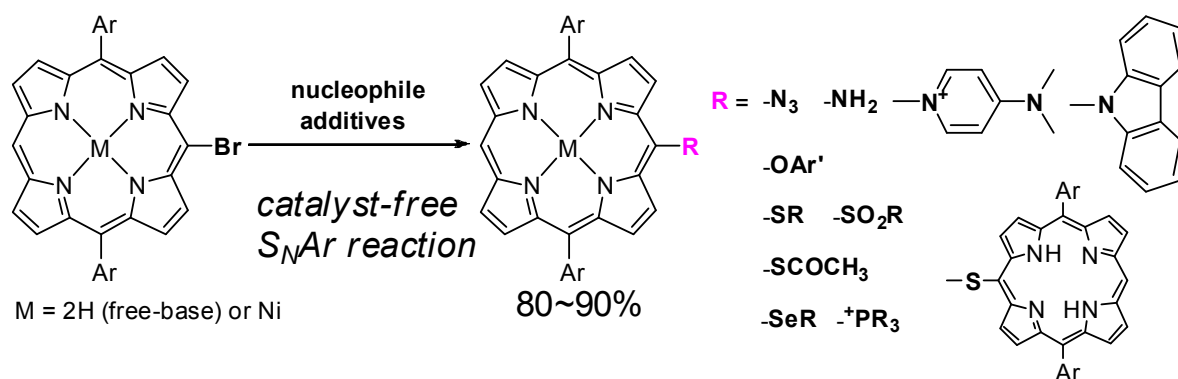
## 6. 化学コース：無機化学研究室

○研究課題

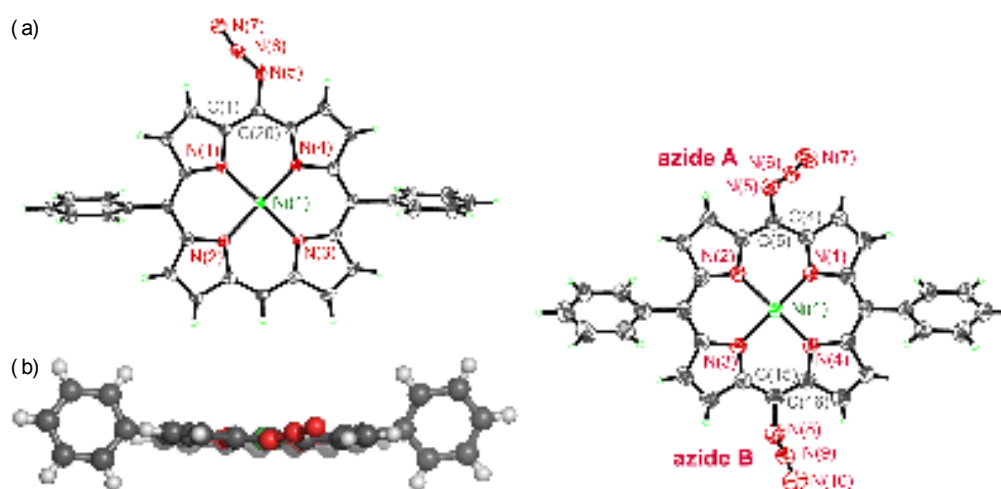
遷移金属錯体を用いた新物質の合成・構造研究

○研究概要

当研究室では、主に拡張 $\pi$ 共役化合物であるポルフィリン及びその金属錯体を鍵化合物とした機能性物質の開発を行っている。特に、本年度は、ポルフィリンへの簡単な官能基導入法の開発を行った。ポルフィリンは、18 $\pi$ 電子系の芳香族化合物であり、その拡張された $\pi$ 電子系に基づく光学・電気化学的特性には、多くの注目が寄せられている。ポルフィリンの骨格、特に *meso* 位に導入された官能基は、母骨格の $\pi$ 電子系と強く相互作用する。また、ポルフィリンを鍵化合物とした機能性分子の構築の足掛かりになることも提唱されており、多くの官能基導入法が開発され続けている。現在、ポルフィリンの官能基化は、主に求電子置換反応、カチオンラジカルを経由した酸化的カップリング、金属触媒によるカップリング反応によって成されている。特に、近年の遷移金属触媒の発達によって、N, O, P, S 等のヘテロ原子を含む様々な官能基を温和な条件で導入することが可能になった。しかし、有効な触媒には官能基依存性があり、また触媒の多くが高価または市販されていない。これらの欠点は基礎及び応用研究の妨げとなっている。本研究では、無触媒芳香族求核置換反応に注目し、ポルフィリンと各種求核試剤の反応を初めて系統的に評価し、*meso*-ヘテロ原子置換ポルフィリンの無触媒合成法の開発を行った(Scheme 1)。我々が見出した手法は従来法よりもはるかに簡便かつ高収率であることから、新しい標準的手法になることが期待される。また、合成したいいくつかの新規ポルフィリンについて、X線結晶構造解析により、その構造を明らかにした。その中でも特にアジド(N<sub>3</sub>)修飾ポルフィリンの結晶構造解析の結果は、これまでに結晶構造が報告されている芳香族アジドの中でも最大の $\pi$ 共役系を有する。そのアジド基の構造パラメータ(結合長、結合角)は、既存のものとは大きく異なっており、ポルフィリンの $\pi$ 電子系との強い相互作用が示唆される(Figure 1)。



**Scheme 1** 無触媒求核置換反応によるポルフィリンの官能基修飾



**Figure 1** 合成したアジド修飾ポルフィリンの X 線結晶構造解析の結果

## 7. 化学コース：有機化学研究室

### ○研究課題

高性能分子触媒の開発と高機能材料の精密合成

### ○研究概要

有機化学は「炭素化合物の化学」であり、有機化合物は「炭素、水素、酸素、窒素を中心とする比較的簡単な元素組成の分子を構成要素とする物質群」とであると定義されるが、それらの結合を使って極めて多様な構造を持つ化合物をつくり得ることが知られている。当研究室では、有機金属化学や分子触媒化学を基盤に、環境調和型の精密合成プロセスを構築可能とする高性能分子触媒の設計・合成と、その特徴を生かした有機高機能材料の創製を目的に研究に取り組んでいる。また、構造有機化学や有機機能材料化学を基盤に、電気伝導性、磁性、光学特性、半導体特性といった機能を有している新しい  $\pi$  共役系化合物の創出を目的とした研究にも取り組んでいる。このようにして、化学の根幹をなす「新しい化合物群を創出する」ことを念頭におき、化学物質のもつ新しい機能の発現を目指して研究を行っている。

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、図 1 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、このうち、左に示す化合物が平面 COT の反芳香族性を反映して、両極性挙動を示す有機半導体であることがわかった。単結晶でホール移動度が  $0.40 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 、電子移動度が  $0.18 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  であった。この値はこれまで報告されている両極性有機半導体の中でも、最も高い移動度の一つである。このような半導体の特性は COT 骨格の重なりの影響を受けるため、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。

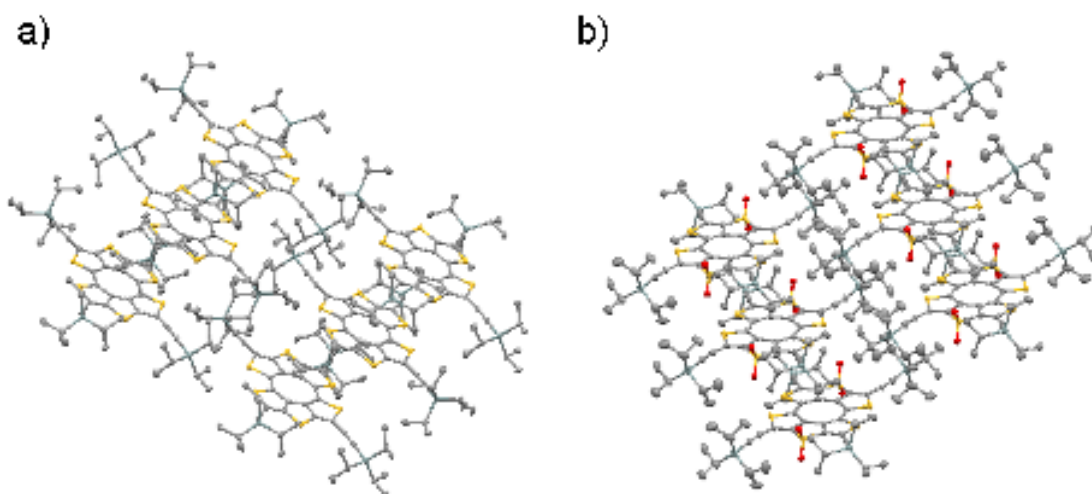


図 1. シクロオクタテトラエン(COT)誘導体のパッキング構造

また当研究室では、以下に示すようなテトラチアフルバレン(TTF)にピロールを縮環させたユニットを基本骨格に用い、本骨格を放射状にアレンジした星型分子の合成とその性質について明らかにした。この化合物は、ピロール-ベンゼン結合を介することで、それぞれの TTF が独立して機能し、高い導電性の発現が期待された。各種測定から、異なる分子上にある TTF 間でのみ相互作用していることを明らかにし、得られる超分子集合体のヨウ素ドーブ後の電導性を調べたところ、半導体レベルの電導度を有していることが分かった。興味深いことにその値は、X 線結晶構造解析でその構造を明らかにしている単結晶を用いて得られた値とほぼ同レベルであり、先の超分子集合体中の分子配列と全く異なっていたことから、電導性は分子配列だけに依存していない事を明らかにすることが出来た。

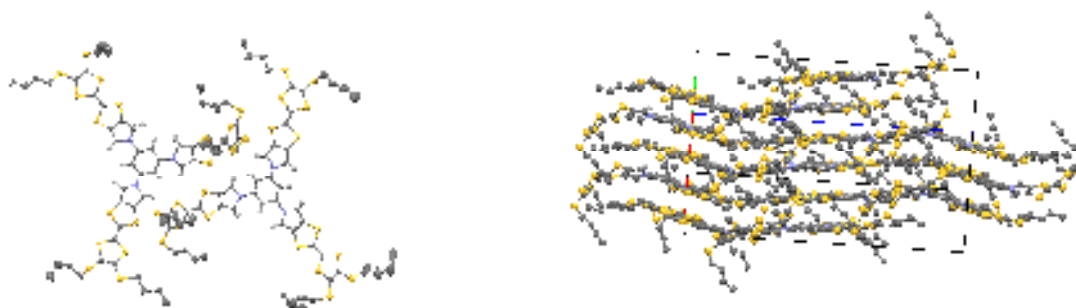


図 2. テトラチアフルバレン 3 量体の構造

一方、ピロールなどの窒素原子を含んだヘテロ環から構成されるディスク状の $\pi$ 共役系化合物は、古くから知られる多環式芳香族化合物 (PAH) と比べて報告例が非常に少なく、特に酸化還元特性や酸化種の電子物性などに興味を持たれている。このため、単結晶構造解析を行い、複数の5員環からなるこれらの化合物の平面性や各結合長などを調べることは、新しい $\pi$ 共役系化合物を創出する上で意義深い。最近では、図3に示すピロールとベンゼン環から構成されるいくつかの化合物の構造解析に成功している。その結果、予想に反して、母骨格の $\pi$ 平面はいずれもほぼ平面となっていることが判明した。前駆体の結晶構造と比較したところ、ピロール環の窒素原子周りの結合角が広くなり、さらに外周部の結合長が長くなることで、より共役系が維持される平面構造となっていることを明らかにすることが出来た。

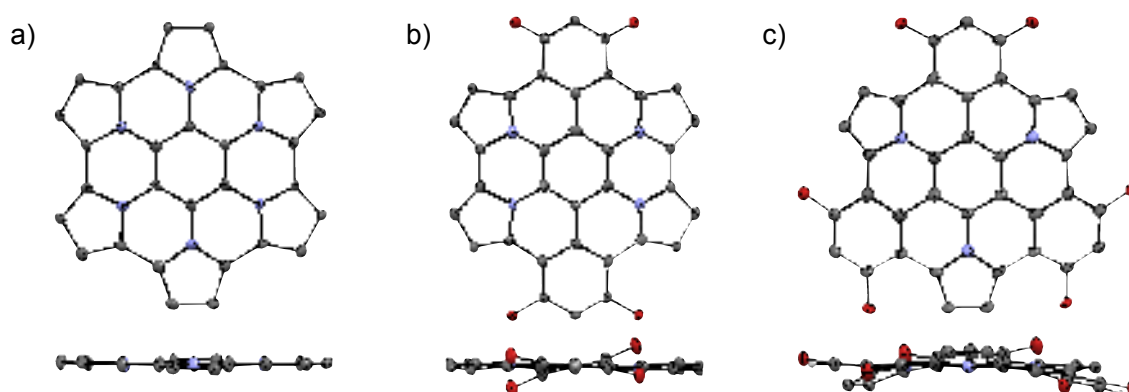


図3. ピロール縮環アザコロネン類の構造 (外周部の置換基は省略)

○博士論文・修士論文、卒業研究

【修士論文】

- (1) 小泉 匡秀：一電子酸化種がシス型となるヘテロ五員環 $\pi$ 共役オリゴマーの合成と性質
- (2) 鈴木 健：環状オレフィン系ポリマーの精密合成に有効な高性能バナジウム触媒の設計・合成
- (3) 鈴木 直裕：チタン錯体触媒によるエチレンとスチレンとの共重合：効率共重合のための反応設計
- (4) 長谷山かほり：Bergman 環化を利用したチオフェン縮環オリゴアセン類の合成と物性
- (5) 藤尾 隆史：ドナー・アクセプター界面を有するヘキサアザトリナフタレン類の合成と物性

【卒業研究】

- (1) 影山 拓哉：ベンゾ縮環チオフェン-ピロールオリゴマーの合成と酸化種の性質
- (2) 菅原 由紀：ナフトビピロールで架橋されたクリップ型分子の合成と物性
- (3) 滝井 祐貴：キレート多座フェノキシ配位 Ti 錯体の合成・エチレン重合触媒としての機能解析
- (4) 藤田 啓介：透明性と電導性を併せ持つオリゴチオフェンの設計と合成

## 8. 化学コース：有機合成化学研究室（清水研究室）

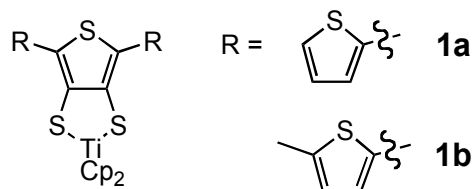
### ○研究課題

新規有機化合物のX線結晶構造解析

### ○研究概要

#### 1) テルチオフェン骨格を有するチタノセンジチオレン錯体の酸化反応

当研究室では、三重結合を有する化合物とチタノセンペンタスルフィドとの反応を検討しており、ブタジインの両末端にチオフェン環を有するジチエニルブタジインを用いるとチタノセンジチオレン錯体 **1** が得られることを見いだしている。今回、得られたチタノセンジチオレン錯体 **1** の酸化反応を検討した。



チタノセンジチオレン錯体 **1a** に対し、塩化スルフリルやヨウ素を用いて酸化反応を行ったところ、溶媒に難溶な黄色固体が得られるのみで、生成物の同定にはいたらなかった。

一方、トルエン溶媒中、高希釈条件下（2.0 mmol/l）でチタノセンジチオレン錯体 **1b** の塩化スルフリルでの酸化を試みたところ、環状三量体 **2b** を得ることができた。

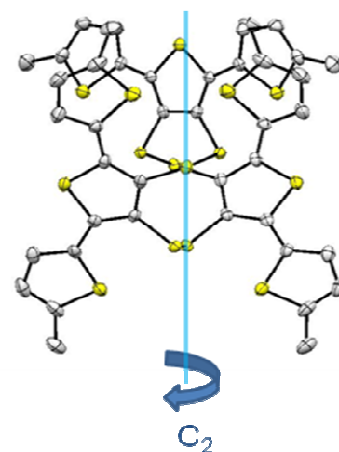
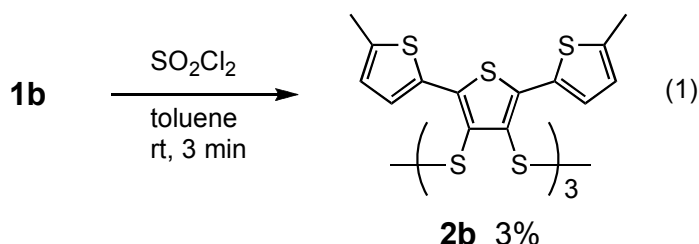
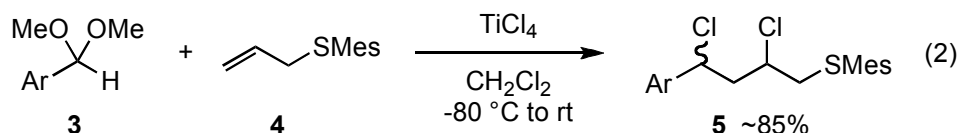


図1. **2b** のX線結晶構造

トルエンを用いて環状三量体 **2b** の再結晶を行うことにより、橙色板状結晶を得ることができ、X線結晶構造解析を行った。**2b** の結晶構造は  $C_2$  回転軸を1つ持つ構造で、中心の12員環部分は8の字型構造をしている。 $C-S-S-C$  のねじれ角は  $72-96^\circ$  で通常のジスルフィド結合と同様にねじれた構造であった。また、隣り合うチオフェン環同士の2面角は  $6-19^\circ$  で平面に近い構造をとっていることがわかった。

#### 2) 四塩化チタンを用いたアリルメシチルスルフィドとアセタールとの反応

四塩化チタン存在下、アセタール **3** とアリルメシチルスルフィド (**4**) との反応を検討したところ、**3** と **4** とが反応し、さらに、塩素が二つ付加した化合物 **5** がジアステレオマー混合物として生成することがわかった。また、芳香族アセタールの芳香環上に種々の置換基を有するアセタールを用いても、良好な収率で対応する生成物が得られることがわかった。





反応機構を明らかにするために、反応時間 3 時間で反応を停止したところ、化合物 **6** と **7** が得られた。得られた化合物 **6**、**7** と四塩化チタンとの反応を行ったところ、**6** からのみ **5** が生成した。したがって、反応初期段階で化合物 **6** と **7** が生成し、**5** は **6** から生成することがわかった。化合物 **6** と **7** はそれぞれ単一のジアステレオマーとして得られ、**6** の相対配置の決定にはいたっていないが、**7** の相対配置は、X 線結晶構造解析により *anti* 体であることがわかり、本反応はエプスルホニウム中間体を經由することが示唆された。

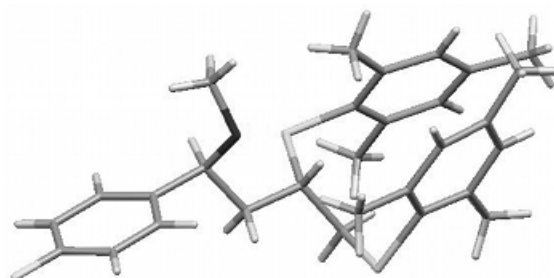
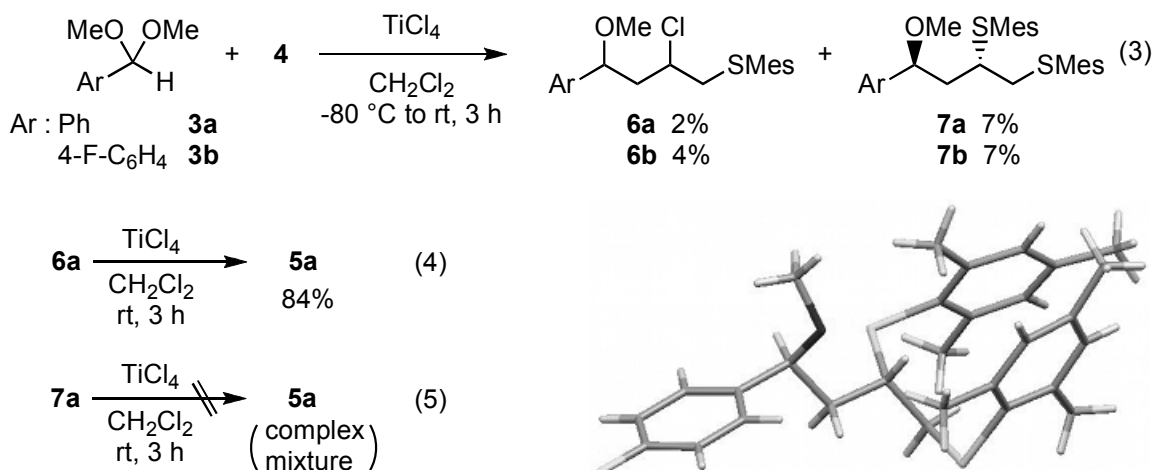
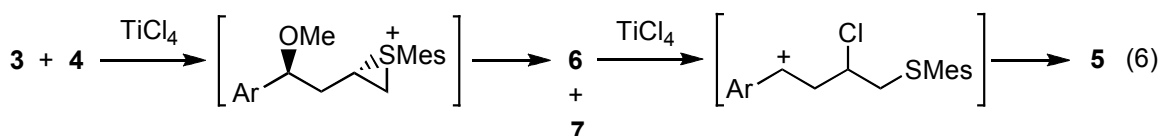


図 2. **7b** の X 線結晶構造

以上の結果より、反応機構は以下のように考えられる。四塩化チタンにより活性化されたアセタールとアリルスルフィドからエプスルホニウム中間体が生成し、化合物 **6** と **7** が生成する。その後、化合物 **6** と四塩化チタンとの反応が進行し、ベンジルカチオン中間体が生成し、化合物 **5** のジアステレオマー混合物が生成する。



## 9. 化学コース：有機合成化学研究室 I I（佐藤研究室）

### ○研究課題

新規有機化合物の X 線結晶構造解析

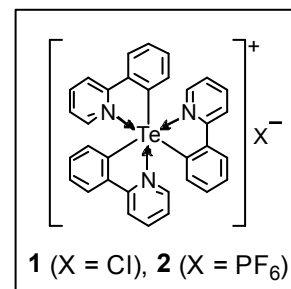
### ○研究概要

2-Phenylpyridine (ppy) 型配位子を有するテルロニウム塩の合成とその構造

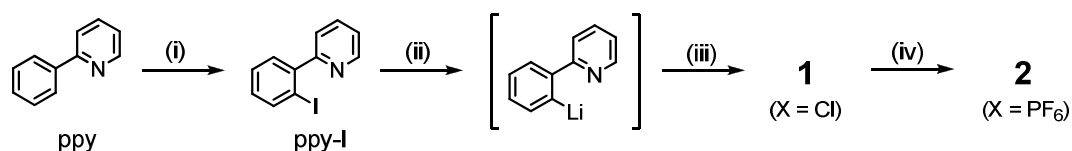
### 【はじめに】

3 配位テルロニウム塩は、中心のテルル原子上に +1 の電荷を有するため、配位子が非共有電子対を持つ場合、その部位が分子内でテルル上に配位した化合物が得られることが知られている。近年、

箕浦・秋葉らは、テルル上に3つの2-(dimethylaminomethyl)phenyl基をもつ有機テルル化合物の合成に成功している。<sup>1)</sup> 今回我々は、新たな2-phenylpyridine (ppy)型配位子の新規合成に加え、ppy配位子を有する新規6配位テルロニウム塩の創製を試み、その合成ならびにX線結晶構造解析による詳細な構造決定を行うことに成功した。

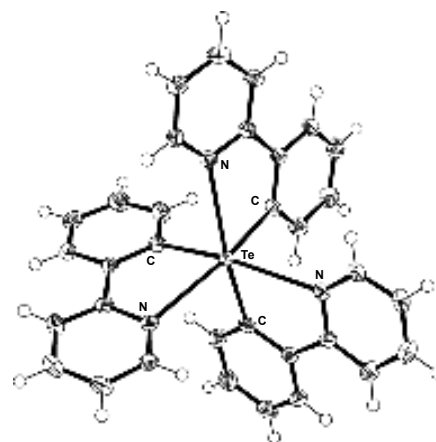


### 【実験と結果】



(i) 1.0 eq. I<sub>2</sub> / 1.0 eq. Cu(OAc)<sub>2</sub>, (ii) 1.0 eq. <sup>n</sup>BuLi, (iii) 0.3 eq. TeCl<sub>4</sub>, (iv) 2.0 eq. KPF<sub>6</sub>

調製した ppy-I<sup>3)</sup>をリチオ化し、約 0.3 等量の四塩化テルルと反応させたところ、淡褐色固体 **1** が得られてきた。これを KPF<sub>6</sub>にて対アニオン交換し、エタノールで再結晶を行ったところ、無色の固体が収率 12%で得られてきた。得られた無色固体を各種スペクトルで分析したところ、目的化合物 **2** であることが示唆された。**2**は、融点 300 °C以上の非常に安定な化合物であり、**2**のX線結晶構造解析を行ったところ、3つの ppy配位子が *facial*型でテルル上に配位し、6配位型で歪んだ8面体構造をしていることが分かった。3つのピリジル基は、窒素原子が全てテルル原子の方向を向いており、窒素-テルル原子間の静電的相互作用の存在が示唆された。また 2-(2-iodophenyl)quinoline、1-(2-iodophenyl)isoquinoline などその他 ppy型配位子の合成に加え、DFT計算により新規6配位テルロニウム塩についての性質を考察した。



ORTEP View of **2**.  
For clarity, the PF<sub>6</sub> anion was omitted.

### 【参考文献】

- 1) 猿橋康一郎、箕浦真生、秋葉欣哉 日本化学会第72回春季年会, 1997, 1078.
- 2) (a) Chen, X.; Hao, X-S.; Goodhue, C. E.; Yu, J-Q. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6790. (b) Krasovskiy, A.; Krasovskaya, V.; Knochel, P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 2958.

## 10. 化学コース：反応物理化学研究室

### ○研究課題

- ① 電子顕微鏡によるカーボンナノチューブの研究
- ② イオン衝突実験

### ○研究概要

①MeV イオンビーム照射による高密度励起で誘起される反応と、レーザー照射による反応を比較することにより、ポリインや non-IPR フラーレンの生成過程に関する知見を得ることを目的として。京大バンデグラフ加速器を用いた実験を行った。23 年度のビームタイムでは、種々の炭化水素分子(ヘキサン、ノナン、デカン、シクロヘキサン、デカヒドロナフタレン)溶媒を適切な寒剤で冷却することにより蒸気圧を十分に下げ、真空排気を行いながら H<sup>+</sup>ビーム照射実験を行なった。照射試料の紫外可視吸収スペクトルおよび高速液体クロマトグラフィー (HPLC) による分析の結果、ポリインが生成していないことを確認した。イオン照射では、レーザー照射実験と比較して励起種の密度が低いと考えられるため、今回の結果は、ポリインの生成条件として、励起種密度にしきい値があることを示唆している。一方、フルーレン溶液へのイオンビーム照射では、褐色の沈殿が生成するなど、レーザー照射と類似の反応が誘起されることがわかった。また、ポリイン溶液を試料としてイオン照射を行うと、ポリイン骨格を持つ誘導体が多種生成することが HPLC による分析で示された。

②ガンマ線照射実験は行わなかった。

## 11. 分子応用化学コース：金村研究室（材料設計化学）

### ○研究課題

高機能セラミックス材料の構造解析

### ○研究概要

平成 23 年度は、前年度からの継続テーマとして、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に関連する材料の研究開発を行った。正極、負極活物質および固体電解質材料結晶相の生成確認および構造解析に X 線構造解析を利用した。

現在のリチウムイオン電池は可燃性有機溶媒を含む電解液を用いており、安全性に問題がある。この問題の解決へ向け、固体電解質の適用が検討されている。高いリチウムイオン伝導性と金属リチウムに対する化学的安定性を備えた固体電解質材料として、立方晶ガーネット構造を有する

$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ)が挙げられる。立方晶 LLZ は室温で  $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$  を上回る高いリチウムイオン伝導性を有するが、焼結しにくく電池へ適用する上で必要となる構造化が困難である。立方晶 LLZ の焼結性向上と構造化を目的とし、合成方法の最適化および得られた LLZ のキャラクタリゼーションを行った。Fig. 1 に作製した LLZ ペレットの XRD パターンと SEM 写真を示す。合成の最適化により、主に立方晶のガーネット構造からなる LLZ ペレットが再現性良く作製できる条件を確立することができた。

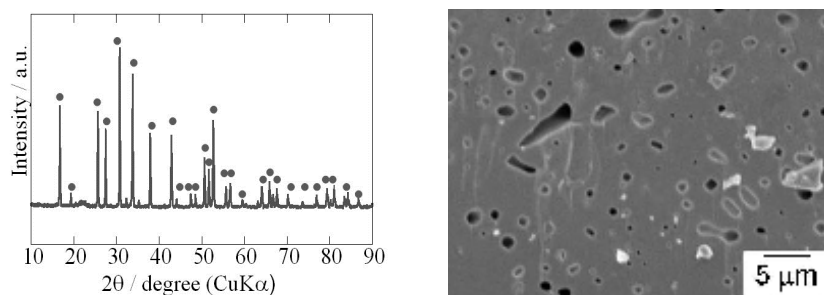


Fig. 1 XRD pattern and SEM image of a LLZ pellet.

また、リチウムイオン電池負極活物質材料に関する研究を行った。リチウムイオン二次電池の高容量・高出力化を目的とした新規負極材料の研究が盛んに行われている。その候補の一つとして Sn 合金負極が挙げられるが、充放電時の体積変化に伴う電極劣化が問題となっている。電極劣化の抑制を目的として、ドメイン構造を有する三次元規則配列多孔(3DOM) Sn-Ni 合金電極を作製し、100 サイクルを超える長期サイクル安定性を実現することに成功した。Fig. 2 に作製した Sn-Ni 合金電極の SEM 像を示す。ハニカム型に断片化された 3DOM Sn-Ni 電極が全体に均一に形成されている様子が観察された。XRD 及び XRF 測定により、3DOM Sn-Ni 電極は  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  相および NiSn 相で構成されていることが分かった。電気化学特性測定より、Sn-Ni 合金電極のみを考慮した場合、 $560 \text{ mA h g}^{-1}$  以上の放電容量が得られており、安定な充放電特性が確認できた。

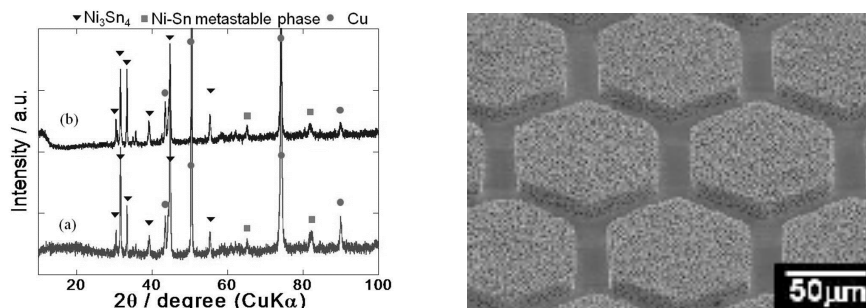


Fig.2. XRD patterns and SEM image of 3DOM Sn-Ni alloy with honeycomb domain structure.

## 12. 分子応用化学コース：吉田研究室（分子物性化学）

### ○研究課題

機能性有機材料の構造解析

### ○研究概要

A 福島第一原子力発電所の事故による放射性物質の環境汚染の調査、放射性物質の除去に関わる研究を、RI 研究センターでゲルマニウム半導体検出器、二次元半導体検出器、ICP-MS、蛍光 X 線分析を用いて行った。

B 有機・高分子多成分系の構造解析ならびに秩序化過程を、主に放射光（高輝度光科学研究センター-SPring8）を利用した小角 X 線散乱(SAXS)、斜入射 X 線散乱(GISAXS, GIWASX)を用いて行って

いる。平成 23 年度は次の研究を行った。

A1 土壌、植物の放射性物質の汚染状況調査

A2 環境中の放射性物質の効果的な除去方法の提案

A3 都内の放射性物質汚染状況調査

B1 ブロック共重合体のマイクロ相分離をナノリアクターとする金クラスターの構造制御

B2 高分子系のナノ粒子の分散状態解析

B3 超薄膜の構造解析

#### A1 土壌、植物の放射性物質の汚染状況調査

放射性物質の環境中での分布を視覚で認識するために、二次元半導体検出器ならびにイメージングプレートを用いて、土壌の深さ方向の放射性物質の分布ならびに植物の縦方向と横方向の分布を測定した。福島県林業研究センターとの共同研究で高濃度汚染地区（川俣町）と中濃度汚染地区（郡山市）のスギ樹木の三次元の放射性物質分布を計測した。川俣町のスギは内部の心材と形成層にまで放射性物質が分布していた。

#### A2 環境中の放射性物質の効果的な除去方法の提案

(1)郡山市のスギ樹木の内部汚染は少ないが樹皮と枝葉の放射性物質濃度は高い。清掃工場での一般的な焼却温度では植物を汚染した放射性物質の約 30%が環境中に放出される。集塵機、バグフィルターで処理できない気体状の放射性物質を捕捉する燃焼装置を開発した。この装置を用いた実証試験を、2 月（郡山市）と 5 月（伊達市）に実証試験を行った。

(2)福島市立公園（4000 m<sup>2</sup>）の土壌の深さ方向の放射性物質分布を計測し、データに基づいた除染方法を提案し 8 月に実施した。延べ 6 日間の作業で 3.6 μSv/h であった空間線量を 0.8 μSv/h まで低下し、事前調査によって効率的な除染ができることを示した。

(3)内閣府の除染実証試験（広野町）に参加し、ウェットブラストによる道路の除染方法の検証を行った。

#### A3 都内の放射性物質汚染状況調査

都内ならびに東京周辺の事故後の放射性物質による汚染状況を調べるために、各所の落葉を採取し放射性物質濃度を測定した。高層ビル周辺と奥多摩地区の汚染が高く、広葉樹が 4 月から 11 月の間に汚染されていることが判った。

#### B1 ブロック共重合体のマイクロ相分離をナノリアクターとする金クラスターの構造制御

液晶型両親媒性ブロック共重合体、PEO<sub>m</sub>-*b*-PMA(Az)<sub>n</sub>は、液晶の配向を制御することでマイクロ相分離によって形成されるヘキサゴナルシリンダー構造の配列を制御することが可能である。この垂直配向 PEO シリンダーをナノリアクターとして用いて金クラスターのサイズと二次元配列の制御を行った。PEO シリンダー中の金イオン分布を斜入射 SAXS、X 線反射率測定で検討した。

## B2 高分子系のナノ粒子の分散状態解析

高分子に分散した無機ナノ粒子の分散状態を SAXS で解析した。マクロ相分離する高分子ブレンド中に一次粒子径が 10 nm の表面処理したカーボンブラックを混合することで、規則構造が発現することを見出した。

## B3 超薄膜の構造解析

有機物質の膜厚 500 nm 以下の薄膜の構造を斜入射 SAXS ならびに斜入射 WAXS によって解析し、薄膜構造は基板界面の影響を受けて準安定構造を形成することを明らかにした。

○博士論文・修士論文、卒業研究

### 【修士論文】

- (1) 中川 隆太郎：両親媒性ブロック共重合体をナノリアクターとした金ナノ粒子の二次元規則配列とサイズの制御
- (3) 張 竣赫：非相溶系高分子ブレンドのマイクロ相分離構造と界面の評価

## 13. 分子応用化学コース：井上研究室（分子変換化学）

○研究課題

人工光合成型物質変換システム構築に関する研究

○研究概要

色素増感太陽電池は従来のシリコン型太陽電池に比べて低コストで作製可能であり、次世代の太陽電池として有望である。一般的な色素増感太陽電池は酸化チタンナノ粒子の積層膜を用いているが、粒子同士が点接合の為、増感色素から注入した電子を導電性基板へ効率よく集電させることができるかどうか大きな課題がある。そこで、本研究では当研究室で開発したニオブ酸カリウムから作られるナノスクロールに注目した。ニオブ酸カリウムは酸化チタンと類似した半導体特性を持つ層状化合物であり、ナノスクロールを用いると注入した電子が 1 枚のシート上を移動して基板まで到達するため、新たな電極構造として期待される。太陽電池の高効率な酸化電極を作製するためにはナノスクロールの配列制御をする必要がある。そこで、配列制御法の 1 つとして磁場による配列の検討を行った。

ニオブ酸カリウムをメチルビオロゲンによりシート状に剥離した後、メチルビオロゲンを多フッ素化界面活性剤(C3F-S)に置換することでナノスクロール状の複合体を得た。ポリビニルアルコール(PVA)に 5wt%の複合体を添加し、試料に平行な方向で磁束密度 0,2,3,10T の磁場を印加した。試料中のナノスクロールの配向状態を小角 X 線散乱(SAXS)等により確認、評価した。(Fig. 1)

Fig.2 に 10T の磁束密度で配向を行った SAXS 画像を示す。磁場を印加しない試料では等方的に強

度が観測されたのに対し、10T では赤道方向に強い強度が観測された。同じ試料で磁束密度を変化させて検討を行った。その結果を Fig.2 に配向度と磁束密度の関係として示す。磁束密度の増加に伴って配向度が高くなった。磁場配向を誘起する磁気エネルギーは  $B^2$  に比例するため、磁束密度を 10T にすると配向度が大幅に高くなったと考えら

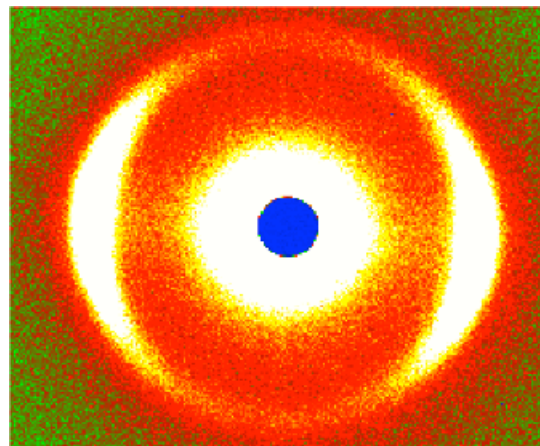
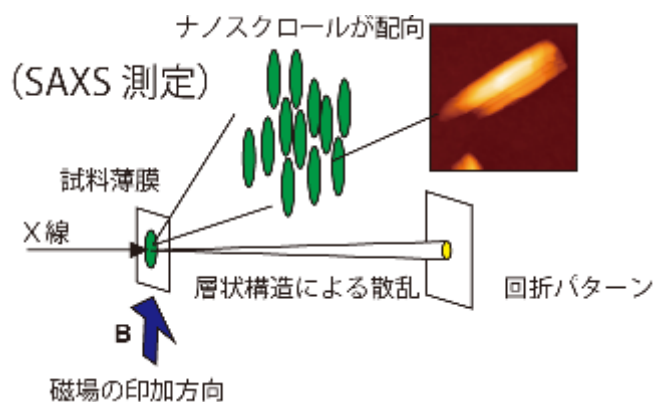


Fig. 2 SAXS による回折パターン測定

Fig. 1 SAXS による回折パターン測定

れる。この結果よりナノスクロールは磁気的な異方性を持つことが明らかとなり、磁場での配向制御が可能であることがわかった。さらに検討を行うことで色素増感太陽電池への応用が期待できる。

## 14. 分子応用化学コース：高木研究室（分子変換化学）

### ○研究課題

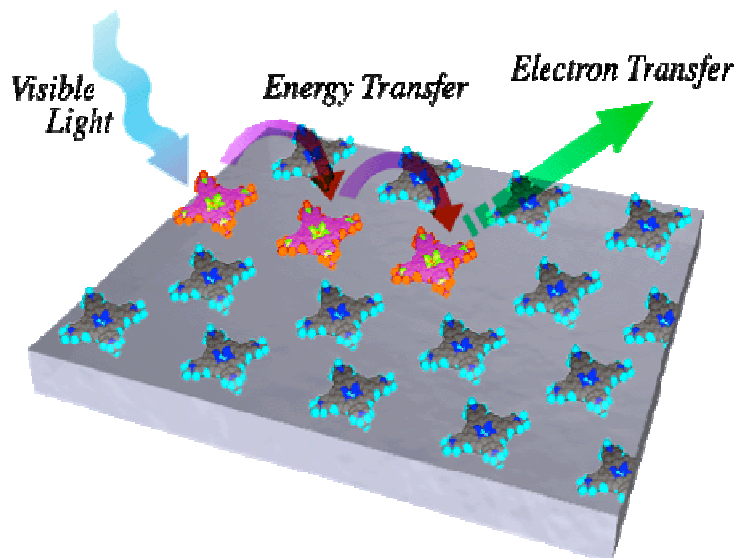
無機層状化合物と有機分子を複合化させた機能性複合材料の開発

### ○研究概要

本提案課題では、無機層状化合物と有機分子を複合化させた機能性複合材料の開発、および複合材料における有機分子の物理化学的挙動の探索を行った。そのなかで、有機分子の設計と合成、無機層状化合物の設計と合成、有機分子への無機層状化合物表面への吸着と層間への挿入、複合材料の構造評価、複合化した有機分子の配列・配向の制御、複合材料の機能性～特に光エネルギーの有効利用に向けた機能の評価を行った。これらの検討のうちいくつかは X 線を利用した計測装置（主に XRD および XRF）を用いて行われた。RI 施設の利用はない。

23 年度は、我々が新規開発した数ナノメートルの間隔で会合なしに高密度集積した分子集積系で、ある分子が光吸収により蓄積したエネルギーを別の分子へほぼ 100%の効率で輸送することに成功した。自然界において植物の行う光合成反応の初期過程では、光捕集を行う分子から反応中心の分子系へとロスのないエネルギー移動が実現されている。この高効率なエネルギー移動は蛋白質と複合化し高度に規則配列した光捕集分子により実現されている。現時点では蛋白質の高次構造を思い通りに制御する困難である。我々は層状化合物と複合化させて光捕集分子を高密度規則配列させることにより、素反応ではあるが植物に迫るロスのないエネルギー移動の実現に成功したといえる。この成果は将来

の人工光合成デバイスに向けた足がかりを得たといえる。現在は分子間の電子移動（電荷分離）に関する検討を始めている。



## 15. 分子応用化学コース：春田研究室（材料設計化学）

### ○研究課題

金ナノ粒子の触媒作用に関する研究

### ○研究概要

金ナノ粒子は低温における CO 完全酸化などこれまでの貴金属触媒には見られない特異な触媒作用を示すことが知られている。金ナノ粒子の触媒作用は、金粒子のサイズと担体の種類に大きく依存することが報告され、担体の種類や構造を評価することは、触媒特性を整理する上で重要な項目となる。我々は粉末X線回折測定により、担体となる金属酸化物の結晶系、結晶子サイズを評価し、触媒特性との関連を検討している。

## 16. 分子応用化学コース：久保研究室（環境調和・材料化学）

### ○研究課題

両親媒性ポリチオフェン集合体および含ホウ素サブミクロン粒子の構造解析

### ○研究概要

有機化学の大きな目標のひとつは、原子や分子を思い通りに組み合わせる新しい「ものづくり」の原理を構築し、その方法論にそった分子機能の創出にある。当研究室では、合成可能な分子部品の相互作用を設計することによって達成される分子組織体（超分子）の開発を目指している。

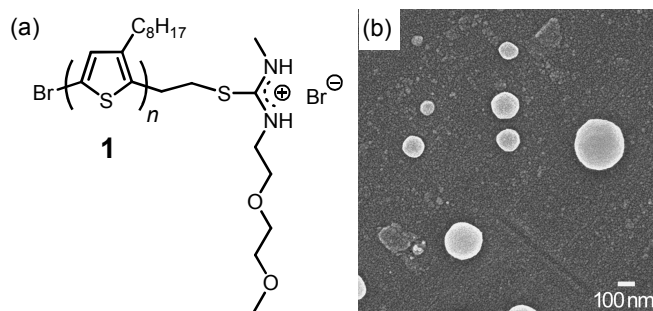


【イソチオウロニウム末端修飾型ポリチオフェンからなる球状分子集合体の形成】

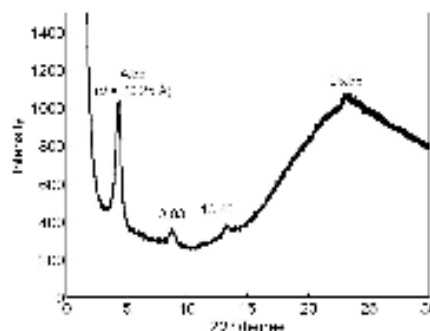
われわれは、合成化学的に多彩な誘導化が図れるカチオン性イソチオウロニウムに着目し、機能目標にそった両親媒性 $\pi$ 共役ポリマーの合成をおこなっている。本研究では、イソチオウロニウム末端修飾型ポリチオフェン (**1**,  $M_n = 1.07 \times 10^4$ , PDI = 1.48, **Figure 1a**) を新規に合成したところ、その 10% THF 水溶液から調製したサンプルの FE-SEM において球状構造体 (平均粒径  $165 \pm 54$  nm) が観察された (**Figure 1b**)。さらに、この溶液から調製したキャスト膜の X 線回折 (XRD) 測定においてはラメラ構造に帰属されるピークパターンが観測され (**Figure 2**)、当該球状構造体がポリチオフェンの積層構造からなることが示唆された。現在、当該球状集合体の機能化の一環として、金ナノ粒子との複合体の形成とその触媒特性を検討している。

【逐次的ボロネートエステル結合形成により導かれる分子組織体】

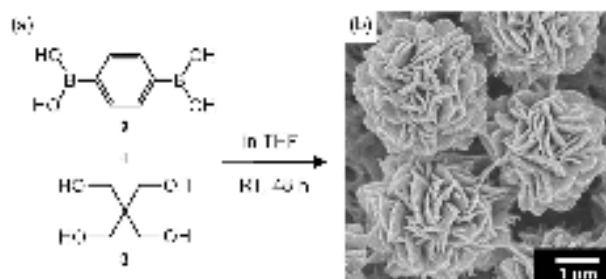
ボロン酸とジオール類との脱水縮合反応から導かれるボロネートエステル結合は常温・常圧での形成が可能のため、分子組織体を構築するための要素間相互作用として利用されている。われわれは、逐次的なボロネートエステル結合を介して形成される高分子の高次構造制御に取り組んでいる。簡単な構造をもったベンゼン-1,4-ジボロン酸 (**2**) と ペンタエリスリトール (**3**) の逐次的ボロネートエステル結合が、室温下、THF 中で粒径  $2.3 \pm 0.3 \mu\text{m}$  の単分散球状粒子の形成を導くことを見出した (**Figure 3**)。単離された花卉状粒子の赤外吸収スペクトル測定から、この粒子がボロネートエステル結合を持つことがわかった。粉末 X 線回折 (PXRD) 測定においては、規則構造の存在を示す複数の鋭いピークが観測され、当該粒子がボロネートエステルポリマーがジグザグ



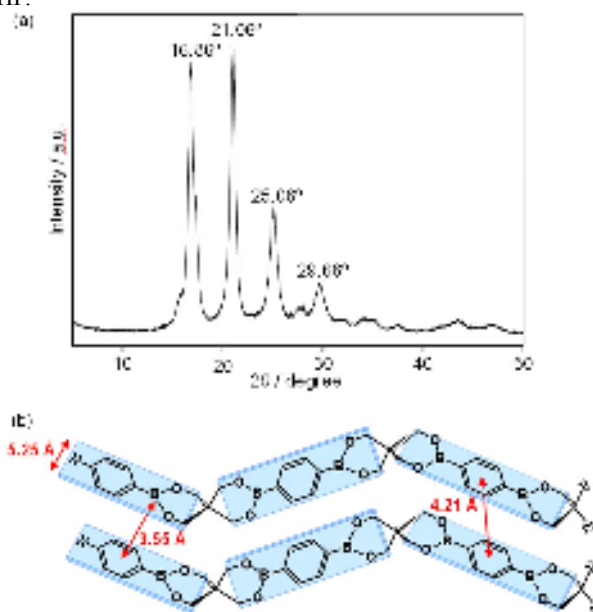
**Figure 1.** (a) Molecular structure of **1** and (b) FE-SEM image of spherical structures prepared from a solution of **1** in 10% THF aqueous solution.



**Figure 2.** XRD pattern of a cast film prepared from a solution of **1** in 10% THF aqueous solution.



**Figure 3.** (a) Molecular structures of **2** and **3**. (b) FE-SEM image of boronate microparticles formed by aging a solution of **2** and **3** in THF.



**Figure 4.** (a) PXRD pattern of boronate microparticles formed by aging a solution of **2** and **3** in THF. (b) Plausible stacking structure boronate polymers in the boronate microparticles.

型に積層した集合形態をもつことが推察された (Figure 4)。

現在、当該花卉状粒子の機能化の一環として、金ナノ粒子の担持および複合体の触媒特性についての調査をおこなっている。

## 17. 地理環境コース：地形・地質学研究室

### ○研究課題

放射化学的手法を利用した堆積物形成過程の解明

### ○研究概要

地層記録にしか残されていないような災害記録を復元することの重要性は、東日本大震災の発生により一般にも広く理解され始めている。とりわけ深海環境下では堆積記録の連続性が良いため、災害記録を連続的に復元できる。陸域周辺の深海域（半遠洋的環境）には、洪水や地震をきっかけにして陸域～浅海域から流されて来た砂の層が形成される。従ってこれら深海砂層の堆積記録を利用して、自然災害（海域地震や大洪水）の履歴を復元するというアプローチがあり得る。タービダイトと陸域で観測された災害の関連性を明らかにするための一つの手段として、観測記録が充実する過去 100 年間程度の深海砂層の形成年代を明らかにし、災害記録と対比するという方法がある（例えば, Shirai et al., 2010）。上記を目的として深海砂層を挟む泥質堆積物に含まれる過剰 Pb-210 の放射線濃度の変化を基に、過去 100 年間程度の日本近海の深海堆積物の堆積速度と堆積年代を見積もった。その際、RI 施設に保管している校正用標準線源を用いて機器の校正を行っている、静岡県遠州灘沖（水深 1000～1500m）、三重県熊野灘沖（水深 1500～2000m）のそれぞれ 2 地点で採取した試料を選び予察的に堆積速度の測定を行ったが、両方の地域で過去 100 年間程度堆積速度がほぼ一定の地点、50～30 年前に堆積速度が減少する地点があり、どのような堆積物供給プロセスの結果差別化が生じているかについては、現状では解釈は難しい。詳しい見解を得るために、今後測定地点を増やし、面的に深海の堆積過程を考える必要がある。

## V 研究成果など

### 粒子ビーム物性研究室

- 1) H. Takatsu, H. Kadowaki, T. J. Sato, J. W. Lynn, Y. Tabata, T. Yamazaki, and K. Matsuhira: “Quantum spin fluctuations in the spin-liquid state of  $Tb_2Ti_2O_7$ ”, *J. Phys.: Cond. Matter* **24**, 052201(1-4) (2012).
- 2) K. Goto, H. Takatsu, T. Taniguchi, and H. Kadowaki: “Absence of anomalous negative lattice-expansion for polycrystalline sample of  $Tb_2Ti_2O_7$ ”, *J. Phys. Soc. Jpn.* **81**, 015001(1-2) (2012).
- 3) Y. Mizuguchi, K. Hamada, K. Goto, H. Takatsu, H. Kadowaki, and O. Miura: “Evolution of two-step structural phase transition in Fe1-dTe detected by low-temperature x-ray diffraction”, *Solid State Commun.* **152**, 1047-1051 (2012).
- 4) H. Kadowaki, N. Doi, Y. Aoki, Y. Tabata, T. J. Sato, J. W. Lynn, K. Matsuhira, and Z. Hiroi: “Observation of Magnetic Monopoles in Spin Ice”, *J. Phys. Soc. Jpn.* **78**, 103706 (1-4) (2009).

### 電子物性研究室

- 1) Crystal field excitations in  $PrFe_4Sb_{12}$  synthesized under high pressure: K. Kuwahara, K. Tanaka, T. Saito, S. Tatsuoka, K. Iwasa, M. Watanabe, Y. Aoki, H. Sato, M. Kohgi, K. Iwasa, H. Sugawara, C. Stock, D. T. Adroja, *J. Physics: Conference Series* **200** (2010) 012101 (4 p).
- 2) Crossing of the crystalline-electric-field and rattling-phonon excitation energies in the filled skutterudite superconductor  $Pr(Os_{1-x}Ru_x)_4Sb_{12}$ : R. Miyazaki, Y. Aoki, D. Kikuchi, H. Sugawara, and H. Sato, *Journal of Physics: Conference Series* **200** (2010) 012125 (5 p).
- 3) Rare-earth Atom Motions in  $ROs_4Sb_{12}$  (R = La, Pr, Nd, Sm): S. Tsutsui, H. Uchiyama, J. P. Sutter, A. Q. R. Baron, H. Sugawara, J. Yamaura, Z. Hiroi, A. Ochiai, and H. Sato, *Journal of Physics: Conference Series* **200** (2010) 012213 (5 p).
- 4) Transport Properties in Filled Skutterudite  $GdRu_4P_{12}$ : M. Watanabe, K. Tanaka, S. Tatsuoka, T. Saito, R. Miyazaki, K. Takeda, T. Namiki, K. Kuwahara, R. Higashinaka, Y. Aoki and H. Sato, *Journal of Physics: Conference Series* **200** (2010) 012222 (4 p).
- 5) Pressure-Induced Antiferromagnetic Order in Filled Skutterudite  $PrFe_4P_{12}$  Studied by Single-Crystal High-Pressure Neutron Diffraction: T. Osakabe, K. Kuwahara, D. Kawana, K. Iwasa, D. Kikuchi, Y. Aoki, M. Kohgi, and H. Sato, *J. Phys. Soc. Jpn.* **79** (2010) 034711 (7 p).
- 6) Response of Itinerant-Electron Weak Ferromagnet  $LaFe_4As_{12}$  to Pressure and Magnetic Field: S. Tatsuoka, M. Watanabe, B. Suemitsu, Y. Ogawa, A. Yamada, K. Matsubayashi, Y. Uwatoko, R. Higashinaka, Y. Aoki, T. Namiki, K. Kuwahara, and H. Sato, *J. Phys. Soc. Jpn.* **79** (2010) 063704 (4 p).
- 7) Microscopic study of antiferromagnetic ground state and possible high-field ordered state in  $CeOs_4Sb_{12}$  using muon spin rotation and relaxation: T. U. Ito, W. Higemoto, K. Ohishi, K. Satoh, Y. Aoki, S. Toda, D. Kikuchi, H. Sato, and C. Baines, *Phys. Rev. B* **82** (2010) 014420.
- 8) Occurrence of two quantum critical points in  $Yb_2Pd_2Sn$  or, Yb systems do not behave mirror-like to Ce compounds: E. Bauer, H. Michor, T. Muramatsu, T. Kanemasa, T. Kagayama, K. Shimizu, Y. Aoki, H. Sato

and M. Giovannini, *J. Optoele. Adv. Mater.* **10** (2008) 1633.

- 9) Comment on "Pronounced Enhancement of the Lower Critical Field and Critical Current Deep in the Superconducting State of  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ ": D. E. MacLaughlin, A. D. Hillie, J. M. Mackie, Lei Shu, Y. Aoki, D. Kikuchi, H. Sato, Y. Tunashima and H. Sugawara, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 019701 (2010) [1 pages].
- 10) Current understanding of the heavy fermion superconductivity in  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ : H. Sato, K. Tanaka, D. Kikuchi, T. Namiki, R. Higashinaka, Y. Aoki, M. Kohgi, H. Sugawara, K. Kuwahara, K. Iwasa, *PhysicaC* **470** (2010) S525-S528.
- 11) Pr deficiency effect on the heavy fermion superconductor  $\text{Pr}_x\text{Os}_4\text{Sb}_{12}$ : Y. Aoki, A. Imamura, R. Miyazaki, T. Saito, R. Higashinaka, I. Umegaki, T. Fukuhara, and H. Sato, *PhysicaC* **470** (2010) S545-S547.
- 12) Non-Fermi-Liquid Behavior in Electronic Specific Heat of Heavy-Fermion Superconductor  $\text{Ce}_2\text{CoIn}_8$ : T. Yamashita, S. Ohara, Y. Aoki, R. Miyazaki, I. Sakamoto, *PhysicaC* **470** (2010) S556-S557.
- 13) Suppression of time reversal symmetry breaking superconductivity in  $\text{Pr}(\text{Os,Ru})_4\text{Sb}_{12}$  and  $(\text{Pr,Lu})\text{Os}_4\text{Sb}_{12}$ : Lei Shu, W. Higemoto, Y. Aoki, A. D. Hillier, K. Ohishi, K. Ishida, R. Kadono, A. Koda, O. O. Bernal, D. E. MacLaughlin, Y. Tunashima, Y. Yonezawa, S. Sanada, D. Kikuchi, H. Sato, H. Sugawara, T.U. Ito and M. B. Maple, *Phys. Rev. B* **83**, 100504(R) (2011).
- 14) f-Electron-Nuclear Hyperfine-Coupled Multiplets in the Unconventional Charge Order Phase of Filled Skutterudite  $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ : Y. Aoki, T. Namiki, S. R. Saha, T. Tayama, T. Sakakibara, Ryousuke Shiina, H. Shiba, H. Sugawara and H. Sato, *J. Phys. Soc. Jpn.* **80** (2011) 054704. "JPSJ Papers of Editors' Choice Award"
- 15) Reentrant quantum criticality in  $\text{Yb}_2\text{Pd}_2\text{Sn}$ : T. Muramatsu, T. Kanemasa, T. Kagayama, K. Shimizu, Y. Aoki, H. Sato, M. Giovannini, P. Bonville, V. Zlatic, I. Aviani, R. Khasanov, C. Rusu, A. Amato, K. Mydeen, M. Nicklas, H. Michor, and E. Bauer, *Phys. Rev. B* **83** (2011) 180404(R).
- 16) Rare Earth Dependence of Einstein Temperatures in Filled Skutterudite Compounds  $\text{REFe}_4\text{P}_{12}$  (RE = La, Ce, Pr, Nd, and Sm): M. Mizumaki, S. Tsutsui, T. Uruga, H. Tanida, D. Kikuchi, H. Sugawara, and H. Sato, *J. Phys. Soc. Jpn.* **80** (2011) 074603.
- 17) Possible Mass Enhancement by Multipole Fluctuations Excited via the Singlet? Triplet Crystal Electric Field States in  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ : Sb-NMR Studies Using a Single Crystal: H. Tou, Y. Inaoka, M. Doi, M. Sera, K. Asaki, H. Kotegawa, H. Sugawara, and H. Sato, *J. Phys. Soc. Jpn.* **80** (2011) 074703.
- 18) Strong Effect of Yb Filling Fraction on the Magnetic Ground State of the Filled Skutterudite  $\text{YbFe}_4\text{Sb}_{12}$ : T. Saito, H. Sato, K. Tanaka, S. Tatsuoka, M. Ueda, R. Higashinaka, T. Namiki, Y. Aoki, Y. Utsumi, K. Kuwahara, and T. Hosoya, *J. Phys. Soc. Jpn.* **80** (2011) 063708.
- 19) Temperature-dependent development of the magnetic-field-insensitive heavy fermion state in  $\text{SmOs}_4\text{Sb}_{12}$ : Y. Aoki, S. Sanada, D. Kikuchi, H. Sugawara, and H. Sato, *J. Phys. Soc. Jpn.* **80**(2011) Supplement A, SA013.
- 20) Single crystal growth and low temperature properties of  $\text{PrNb}_2\text{Al}_{20}$ : R. Higashinaka, A. Nakama, M. Ando, M. Watanabe, Y. Aoki and H. Sato, *J. Phys. Soc. Jpn.* **80** (2011) Supplement A, SA048.
- 21) Unusual Field-Insensitive Phase Transition and Kondo Behavior in  $\text{SmTi}_2\text{Al}_{20}$ : R. Higashinaka, T.

- Maruyama, A. Nakama, R. Miyazaki, Y. Aoki and H. Sato, *J. Phys. Soc. Jpn.* **80** (2011) 093703.
- 22) Strong Coupling between 4f Valence Instability and 3d Ferromagnetism in  $\text{Yb}_x\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  Studied by Resonant X-Ray Emission Spectroscopy: H. Yamaoka, I. Jarrige, N. Tsujii, Jung-Fu Lin, T. Ikeno, Y. Isikawa, K. Nishimura, R. Higashinaka, H. Sato, N. Hiraoka, H. Ishii, and Ku-Ding Tsuei, *Phys. Rev. Lett.* **107** (2011) 177203.
- 23) Magnetic and transport properties of  $\text{YbT}_2\text{Al}_{20}$  (T = Ti, V and Cr): R. Higashinaka, A. Nakama, M Ando, M. Watanabe, Y. Aoki, and H. Sato, *J. Phys.: Conf. Ser.* **273** (2011) 012033.
- 24) Raman Spectral Analysis of Metal-Insulator Transitions in Skutterudite, Raman Spectral Analysis of Metal-Insulator Transitions in Skutterudite: N. Ogita, R. Kojima, T. Hasegawa, H. Sugawra, H. Sato, and M. Udagawa, *Chinese J. Phys.* **49** (2011) 471-479.
- 25) Transport, Thermal, and Magnetic Properties of  $\text{YbNi}_3\text{X}_9$  (X = Al, Ga): A Newly Synthesized Yb-Based Kondo Lattice System: T. Yamashita, R. Miyazaki, Y. Aoki, and S. Ohara, *J. Phys. Soc. Jpn.* **81** (2012) 034705.

## 宇宙物理実験研究室

- 1) Oishi et al., Low Temp. Detectors, August, Heidelberg, Germany (2012)
- 2) Oishi et al., “Development of Superconducting Multilayer Wiring for Large Arrays of TES X-ray Microcalorimeters”, *J. Low. Temp. Phys.*, 167, 220, (2012)
- 3) Ezoe et al., Applied Superconductivity Conference, October, 2012 申し込み済み
- 4) 大石 その他, 天文学会, 2011 年秋季年会, 鹿児島大学
- 5) 江副 その他, 天文学会, 2012 年春季年会, 龍谷大学
- 6) 山田 その他, 物理学会, 2012 年秋季年会, 京都産業大学, 申し込み済み
- 7) 榎島 その他, 天文学会, 2012 年秋季年会, 大分大学, 申し込み済み

## 高エネルギー実験研究室・光マイクロ波工学研究室

- 1) Masami Chiba, Toshio Kamijo, Fumiaki Yabuki, Osamu Yasuda, Hidetoshi Akiyama, Yuichi Chikashige, Hiromi Kataoka, Tadashi Kon, Yutaka Shimizu, Yasuyuki Taniuchi, Michiaki Utsumi, and Masatoshi Fujii, “Radar for Detection of Ultra -High-Energy Neutrinos Reacting in a Rock Salt Dome”, *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research*, A662 (2012)S222-S225

## 物性物理化学研究室

- 1) K. Kikuchi, T. Isono, M. Kojima, H. Yoshimoto, T. Kodama, W. Fujita, K. Yokogawa, H. Yoshino, K. Murata, T. Kaihatsu, H. Akutsu, J. Yamada, “Uniaxial Strain Orientation Dependence of Superconducting Transition Temperature ( $T_C$ ) and Critical Superconducting Pressure ( $P_C$ ) in  $\beta\text{-}(\text{BDA-TTP})_2\text{I}_3$ ” *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 19590-3 (2011).

- 2) J. Ishikawa, T. Miyahara, Y. Hirato, H. Ishii, T. Kodama, T. Kikuchi, T. Nakamura, K. Kodama, D. Asakura, T. Koide, "MCD Study on Ce@C82 and Ce<sub>2</sub>C80 in the Soft-X-ray Region" *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **184**, 284-6 (2011).
- 3) W. L. Hemme, W. Fujita, K. Awaga, H. Eckert, "Solid state NMR strategies for the structural characterization of new hybrid materials based on the intercalation of nitroxide radicals into CdPS<sub>3</sub>" *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **39**, 106-15 (2011).
- 4) W. Fujita, K. Takahashi, H. Kobayashi, "Structural and Magnetic Studies on Two-dimensional Square Planar Lattice Magnets Composed of Organic Radical Cation Salts, (Benzo[1,2-d:4,5-d']bis[1,3,2]dithiazolyl-2-zolium)•X (X = TlBr<sub>4</sub>, TlI<sub>4</sub>, and InI<sub>4</sub>)." *Cryst. Growth Des.* **11**, 575-82 (2011).
- 5) T. Nishinaga, M. Tateno, M. Fujii, W. Fujita, M. Takase, M. Iyoda, "Biradical Character of Linear  $\pi$ -Conjugated Oligomer Dications Composed of Thiophene, Pyrrole and Methylthio End-Capping Units." *Org. Lett.* **12**, 5374-7 (2010).
- 6) K. Suzuki, T. Kodama, K. Kikuchi, W. Fujita, "Crystal Structure and Magnetic Properties of Organic Radical Cation Salt,  $\alpha$ -(Benzo[1,2-d:4,5-d']bis[1,3,2]dithiazole)<sub>2</sub>ReBr<sub>6</sub>." *Chem. Lett.* **39**, 1096-8 (2010).
- 7) T. Matsushita, N. Hamaguchi, K. Shimizu, N. Wada, W. Fujita, K. Awaga, A. Yamaguchi, H. Ishimoto, "Quantum spin state and magnetization plateaus in an S = 1 Kagome Heisenberg antiferromagnet." *J. Phys. Soc. Jpn.* **79**, 093701/1-4 (2009).
- 8) M. Mito, S. Kawagoe, H. Deguchi, S. Takagi, W. Fujita, K. Awaga, R. Kondo, S. Kagoshima, "Effects of hydrostatic pressure and uniaxial strain on the spin-Peierls transition in an organic radical magnet, BBDTA•InCl<sub>4</sub>." *J. Phys. Soc. Jpn.* **78**, 124705/1-7 (2009). \*Editor's choiceに選出。
- 9) W. L. Hemme, W. Fujita, K. Awaga, H. Eckert, "Intercalation of stable organic radicals into layered inorganic host matrices: Preparation and structural characterization of Cd<sub>1-x</sub>PS<sub>3</sub>(metaMPYNN)<sub>2x</sub>." *J. Solid State Chem.* **182**, 3330-41 (2009).
- 10) W. L. Hemme, W. Fujita, K. Awaga, H. Eckert, "Intercalation of stable organic radicals into layered saponite clay." *Dalton Trans.*, 7995-8004 (2009).
- 11) W. Fujita, K. Kikuchi, "Magneto-Structural Correlations in a 1,3,2-Dithiazolyl Radical Crystal, BBDTA•GaBr<sub>4</sub>: Structure and Magnetic Properties of its Three Polymorphs." *Chem. Asian J.* **4**, 400-5 (2009).

## 無機化学研究室

- 1) M. S. Asano, K. Tomiduka, K. Sekizawa, K. Yamashita, K. Sugiura  
"Temperature-dependent emission of copper(I) phenanthroline complexes with bulky substituents: estimation of an energy gap between the singlet and triplet MLCT states" *Chem. Lett.*, **39**, 376-379 (2010).
- 2) K. Yamashita, Y. Akita, M. S. Asano, H. Tanaka\*, T. Kawai, K. Sugiura  
"A proposal for a new porphine substitution motif aimed at advanced materials: introduction of

- 4-alkoxy-3,5-diisopropylphenyl groups on porphine” *J. Porphyrin Phthalocyanines*, **14**, 1040-1051 (2010).
- 3) M. S. Asano, K. Yamashita, M. Kitabayashi, K. Kusama, D. Kagota, K. Sugiura  
 “Superexchange mediated energy transfer in zinc(II) porphyrin - free base porphyrin dimers: comparison of *m*- and *p*-bis(phenylethynyl)phenylene linked dimers” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 12712-12715 (2011).
- 4) K. Yamashita, M. Tsuboi, M. S. Asano, K. Sugiura,  
 “Facile Aromatic Finkelstein Iodination (AFI) Reaction in 1,3-Dimethyl-2-imidazolidinone (DMI)” *Synth. Commun.*, **42**, 170-175 (2012).
- 5) K. Yamashita, K. Kimura, S. Tazawa, M. S. Asano, K. Sugiura  
 “A Forgotten Olefin: A Convenient One-pot Cascade Reaction Involving Suzuki-Miyaura and Mizoroki-Heck Couplings to Form (E)-1,2-Di(pyren-1-yl)ethylene” *Chem. Lett.*, **40**, 1459-1461 (2011).
- 6) K. Yamashita, K. Kataoka, M. S. Asano, K. Sugiura  
 “Catalyst-Free Aromatic Nucleophilic Substitution of *meso*-Bromoporphyrins with Azide Anion: Efficient Synthesis and Structural Analyses of *meso*-Azidoporphyrins” *Org. Lett.*, **14**, 190-193 (2012).

## 宇宙化学研究室

- 1) “Neutron Activation Analysis of a Particle Returned from Asteroid Itokawa”: M. Ebihara, S. Sekimoto, N. Shirai, Y. Hamajima, M. Yamamoto, K. Kumagai, Y. Oura, T. R. Ireland, F. Kitajima, K. Nagao, T. Nakamura, H. Naraoka, T. Noguchi, R. Okazaki, A. Tsuchiyama, M. Uesugi, H. Yurimoto, M. E. Zolensky, M. Abe, A. Fujimura, T. Mukai and Y. Yada, *Science* **333**, 1119-1121 (2011).
- 2) "Fluorido Complex Formation of Element 104, Rutherfordium (Rf)": Y. Ishii, A. Toyoshima, K. Tsukada, M. Asai, Z. Li, Y. Nagame, S. Miyashita, T. Mori, H. Suganuma, H. Haba, S. Goto, H. Kudo, K. Akiyama, Y. Oura, A. Shinohara, M. Schädel, V. Pershina, J. V. Kratz, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **84**, 903-911 (2011).
- 3) "Comparison of multiple prompt gamma-ray analysis and prompt gamma-ray analysis for the elemental analysis of geological and cosmochemical samples": M. A. Islam, M. Ebihara, Y. Toh and H. Harada, *Anal. Chem.*, **83**, 7486-7491 (2011).
- 4) "Sensitivity variation for H, B, Si, Cl, Ca and Cd in solid materials by prompt gamma-ray analysis with a special emphasis on the presence of hydrogen": M. A. Islam, H. Matsue and M. Ebihara, *Anal. Sci.*, **27**, 1143-1147 (2011).
- 5) "Cosmogenic <sup>45</sup>Sc in Gibeon iron meteorite by radiochemical neutron activation analysis": Y. Oura, M. Honda, M. Ebihara, K. Bajo and K. Nagao, *Proc. Radiochim. Acta*, **1**, 383-386 (2011).

## 有機化学研究室

- 1) T. Nishinaga, T. Aono, E. Isomura, S. Watanabe, Y. Miyake, A. Miyazaki, T. Enoki, H. Miyasaka, H. Otani, M. Iyoda  
 “Structural, electronic and magnetic properties of Cu(II) complexes of 2-substituted tropones bearing ferrocenyl group at 5-position”

- Dalton Trans.*, **39**, 2293-2300 (2010).
- 2) T. Ohmae, T. Nishinaga, M. Wu, M. Iyoda  
“Cyclic tetrathiophenes planarized by silicon and sulfur bridges bearing antiaromatic cyclooctatetraene core: Syntheses, structures, and properties”  
*J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 1066-1074 (2010).
  - 3) M. Hofman, and K. Nomura  
“1-Hexene polymerization by Cp\*TiX<sub>2</sub>(O-2,6-*i*Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>) [X: Me, Cl] in the presence of MAO-, MMAO-modified carbonaceous materials”  
*J. Mol. Catal. A*, **319**, 85-91 (2010).
  - 4) S. Zhang, and K. Nomura  
“Highly efficient dimerization of ethylene by (imido)vanadium complexes containing (2-anilidomethyl)pyridine ligand: Notable ligand effect toward activity and selectivity”  
*J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 4960-4965 (2010).
  - 5) S. Aharonovich, M. Botoshansky, B. Tumanskii, K. Nomura, R. M. Waymouth, and M. S. Eisen  
“Mono- and bis-amidinate 2,6-xylylimido vanadium chlorides: synthesis, structure, and reactivity”  
*Dalton Trans.*, **39**, 5463-5469 (2010).
  - 6) T. Nishinaga, D. Yamazaki, M. Tateno, M. Iyoda, K. Komatsu  
“Synthesis and properties of octithiophene dication sterically segregated by annelation with bicyclo[2.2.2]octene units”  
*Materials*, **3**, 2037–2052 (2010).
  - 7) Y. Honna, E. Isomura, H. Enozawa, M. Hasegawa, M. Takase, T. Nishinaga, M. Iyoda  
“Synthesis of bitetrathiafulvalenes with FeCl<sub>3</sub>-mediated homo-coupling of tetrathiafulvalenylmagnesium bromide and formation of nanostructures from bitetrathiafulvalenes having long alkylthio chains”  
*Tetrahedron Lett.*, **51**, 679-682 (2010).
  - 8) H. Otani, S. Fujita, Y. Watanabe, M. Fujiki, and K. Nomura  
“A facile, controlled synthesis of soluble star polymers containing a sugar residue by ring-opening metathesis polymerization (ROMP)”  
*Macromol. Symp.*, **293**, 53-57 (2010).
  - 9) M. P. Gurubasavaraj and K. Nomura  
“Hetero-bimetallic complexes of titanatranes with aluminum alkyls: Synthesis, structural analysis, and their use in catalysis for ethylene polymerization”  
*Organometallics.*, **29**, 3500-3506 (2010).
  - 10) T. Narita, M. Takase, T. Nishinaga, M. Iyoda, K. Kamada, K. Ohta  
“Star-shaped oligothiophenes with unique photophysical properties and nanostructures”  
*Chem. Eur. J.*, **16**, 12108-12113 (2010).



- 11) T. Nishinaga, M. Tateno, M. Fujii, W. Fujita, M. Takase, M. Iyoda  
 “Biradical character of linear p-conjugated oligomer dications composed of thiophene, pyrrole and methylthio end-capping units”  
*Org. Lett.*, **12**, 5374-5377 (2010).
- 12) S. Hasumi, K. Itagaki, M. Fujiki, K. Nomura  
 “Ethylene polymerization by phenoxy substituted tris(pyrazolyl)borate Ti(IV) methyl complexes”  
*Macromolecules*, **44**, 773-777(2011).
- 13) S. Zhang, M. Tamm, K. Nomura  
 “1,2-C-H Activation of benzene promoted by (arylimido)vanadium(V)-alkylidene complexes: Isolation of the alkylidene, benzyne complexes”  
*Organometallics*, in press *ASAP* (2011).
- 14) K. Nomura, H. Fukuda, S. Katao, M. Fujiki, H.-Y. Kim, D.-H. Kim, I. Saeed  
 “Olefin polymerization by half-titanocenes containing haptο2-pyrazolato ligands - MAO catalyst systems”  
*Macromolecules*, in press *ASAP* (2011).
- 15) S. Kuwabara, N. Yamamoto, P. M. V. Sharma, K. Takamizu, M. Fujiki, Y. Geerts, K. Nomura  
 “Precise synthesis of poly(fluorene-2,7-vinylene)s containing ligo(thiophene)s at the chain ends: Unique emission properties by the end functionalization”  
*Macromolecules*, **44**, 3705-3711 (2011).
- 16) K. Nomura, H. Fukuda, S. Katao, M. Fujiki, H.-J. Kim, D.-H. Kim, S. Zhang  
 “Effect of ligand substituents in olefin polymerisation by half-sandwich titanium complexes containing monoanionic iminoimidazolidide ligands - MAO catalyst systems”  
*Dalton Trans.*, **40**, 7842-7849 (2011).
- 17) K. Nomura, Y. Matsumoto  
 “Unique reactivity of (arylimido)vanadium(V)-alkyl complexes with phenols: Fast phenoxy ligand exchange in the presence of vanadium(V)-alkyls”  
*Organometallics*, **30**, 3610-3618 (2011).
- 18) K. Suzuki, Y. Matsumoto, K. Nomura  
 “Synthesis of (adamantylimido)vanadium(V)-alkyl complexes containing aryloxo ligands and their use as the catalyst precursors for ring-opening metathesis polymerization of norbornene and ring-opening polymerization of tetrahydrofuran”  
*J. Organomet. Chem.*, **696**, 4057-4063 (2011).
- 19) Y. Hanai, M. J. Rahman, J. Yamakawa, M. Takase, T. Nishinaga, M. Hasegawa, K. Kamada, M. Iyoda  
 “Synthesis and nanostructures of cyclic triphenylenetrimers having long alkyl and alkoxy side chains”  
*Chem. Asian J.*, **6**, 2940-2945 (2011).
- 20) C. Lin, T. Endo, M. Takase, M. Iyoda, T. Nishinaga  
 “Structural, optical, and electronic properties of a series of 3,4-propylenedioxythiophene oligomers in neutral and various oxidation state”

- J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 11339-11350 (2011).
- 21) M. Takase, N. Yoshida, T. Nishinaga, M. Iyoda  
 “Star-shaped pyrrole-fused tatrathiafulvalene oligomers: Synthesis and redox, self-assembling, and conductive properties”  
*Org. Lett.*, **13**, 3896-3899 (2011).
- 22) T. Nishinaga, T. Miyata, M. Tateno, M. Koizumi, M. Takase, M. Iyoda, N. Kobayashi, Y. Kunugi  
 “Synthesis and structural, electronic, optical and FET properties of thiophene-pyrrole mixed hexamers end-capped with phenyl and pentafluorophenyl groups”  
*J. Mater. Chem.*, **21**, 14959-14966 (2011).
- 23) K. Nomura, M. M. Abdellatif  
 “Precise synthesis of amphiphilic multiblock copolymers by combination of acyclic diene metathesis (ADMET) polymerization with atom transfer radical polymerization (ATRP) and click chemistry”  
*ACS Macro Lett.*, **1**, 423-427 (2012).
- 24) M. Takase, N. Yoshida, T. Narita, T. Fujio, T. Nishinaga, M. Iyoda  
 “Sterically congested pyrrole-fused tetrathiafulvalene decamers as highly conductive amorphous molecular materials”  
*RSC Adv.*, **2**, 3221-3224 (2012).
- 25) L. F. Dössel, V. Kamm, I. A. Howard, F. Laquai, W. Pisula, X. Feng, C. Li, M. Takase, T. Kudernac, S. De Feyter, K. Müllen  
 “Synthesis and controlled self-assembly of covalently linked hexa-*peri*-hexabenzocoronene / perylene diimide dyads as models to study fundamental energy- and electron transfer processes”  
*J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 5876-5886 (2012).
- 26) K. Takamizu, K. Nomura  
 “Synthesis of oligo(thiophene) coated star shape ROMP polymers: Unique emission properties by the precise integration of functionality”  
*J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 7892-7895 (2012).
- 27) Igarashi, S. Zhang, K. Nomura  
 “Ethylene dimerization/polymerization catalyzed by (adamantylimido)vanadium(V) complexes containing (2-anilidomethyl)pyridine ligands: Factors affecting the ethylene reactivity”  
*Organometallics*, **31**, 3575-3581 (2012).
- 28) K. Nomura, N. Suzuki, D.-H. Kim, H. J. Kim  
 “Effect of cocatalyst in ethylene/styrene copolymerization by aryloxo-modified half-titanocene - cocatalyst systems for exclusive synthesis of copolymers under high styrene concentration conditions”  
*Macromol. React. Eng.* in press (2012).
- 29) M. Fujiki, A. Jalilah, N. Suzuki, M. Taguchi, W. Zhang, M. M. Abdellatif, K. Nomura  
 “Chiral optofluidics: Gigantic circularly polarized light enhancement of

all-trans-poly(9,9-di-*n*-octylfluorene-2,7-vinylene) during mirror-symmetry-breaking aggregation by optically tuning fluidic media”

*RSC Adv.* in press (2012).

30) K. Nomura, K. Tanaka, S. Fujita

“Use of pyridine coated star shape ROMP polymers as the supported ligand for Ru-catalyzed chemoselective hydrogen transfer reduction of ketone”

*Organometallics* ASAP (2012).

31) K. Nomura, K. Suzuki, S. Katao, Y. Matsumoto

“Ring-opening polymerization of THF by aryloxo-modified (imido)vanadium(V)-alkyl complexes and ring-opening metathesis polymerization by highly active V(CHSiMe<sub>3</sub>)(NAd)(OC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>”

*Organometallics* accepted (2012).

## 有機合成化学研究室(清水研究室)

1) Synthesis, Structure, and Complexation Behavior of 14- and 28-Membered Partially Unsaturated Thiocrown Ethers. Shimizu, T.; Komatsuzaki, S.; Hirabayashi, K. *Heteroatom Chem.* **2011**, *22*, 287-293.

2) Synthesis and Stereochemistry of Thiocrown Ethers with Unsaturated Bonds. Shimizu, T.; Komatsuzaki, S.; Kuwahara, J.; Hirabayashi, K. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements* **2011**, *186*, 1225-1228.

3) Synthesis and structures of partially unsaturated thiocrown ethers with hydroxyl groups. Shimizu, T.; Kuwahara, J.; Komatsuzaki, S.; Hirabayashi, K. *Supramolecular Chemistry* **2011**, *23*, 88-92.

4) Isolation and racemization mechanism of optically active benzylmethylphenyltelluronium salts. Shimizu, T.; Sakurai, R.; Azami, Y.; Hirabayashi, K.; Kamigata, N. *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 6556-6562.

5) Synthesis and stability of optically active benzylmethylphenyltelluronium salts. Shimizu, T.; Azami, Y.; Sakurai, R.; Hirabayashi, K.; Kamigata, N. *Chem. Lett.* **2009**, *38*, 1070-1071.

6) Palladium-catalyzed Mizoroki-Heck-type reactions of chalcogenonium trifluoromethanesulfonates. Hirabayashi, K.; Nara, Y.; Yamashita, Y.; Kiyota, K.; Kamigata, N.; Shimizu, T. *J. Sulfur. Chem.* **2009**, *30*, 346-350.

## 生物化学研究室

1) Interaction of nucleosome assembly proteins abolishes nuclear localization of DGK $\zeta$  by attenuating its association with importins.

Okada M, Hozumi Y, Ichimura T, Tanaka T, Hasegawa H, Yamamoto M, Takahashi N, Iseki K, Yagisawa H, Shinkawa T, Isobe T, Goto K.

*Exp Cell Res.* 2011 Dec 10;317(20):2853-63.

2) Identification of proteins that associate with integrin  $\alpha 2$  by proteomic analysis in human fibrosarcoma HT-1080 cells.

Uematsu T, Konishi C, Hoshino D, Han X, Tomari T, Egawa N, Takada Y, Isobe T, Seiki M, Koshikawa N.  
J Cell Physiol. 2012 Aug;227(8):3072-9.

- 3) Splicing factor 2-associated protein p32 participates in ribosome biogenesis by regulating the binding of Nop52 and fibrillarin to preribosome particles.

Yoshikawa H, Komatsu W, Hayano T, Miura Y, Homma K, Izumikawa K, Ishikawa H, Miyazawa N, Tachikawa H, Yamauchi Y, Isobe T, Takahashi N.

Mol Cell Proteomics. 2011 Aug;10(8):M110.006148.

- 4) Peptidyl-prolyl cis/trans isomerase NIMA-interacting 1 associates with insulin receptor substrate-1 and enhances insulin actions and adipogenesis.

Nakatsu Y, Sakoda H, Kushiyama A, Zhang J, Ono H, Fujishiro M, Kikuchi T, Fukushima T, Yoneda M, Ohno H, Horike N, Kanna M, Tsuchiya Y, Kamata H, Nishimura F, Isobe T, Ogihara T, Katagiri H, Oka Y, Takahashi S, Kurihara H, Uchida T, Asano T.

J Biol Chem. 2011 Jun 10;286(23):20812-22.

- 5) Informatics for mass spectrometry-based RNA analysis.

Nakayama H, Takahashi N, Isobe T.

Mass Spectrom Rev. 2011 Nov-Dec;30(6):1000-12. doi: 10.1002/mas.20325. Epub 2011 Feb 16. Review.

- 6) A cysteine endopeptidase ("dionain") is involved in the digestive fluid of *Dionaea muscipula* (Venus's fly-trap).

Takahashi K, Suzuki T, Nishii W, Kubota K, Shibata C, Isobe T, Dohmae N.

Biosci Biotechnol Biochem. 2011;75(2):346-8.

## 同位体化学研究室

- 1) S. Kubuki, H. Masuda and T. Nishida, "Characterization of Electrically Conductive Vanadate Glass Containing Tungsten Oxide", *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, DOI: 10.1007/s10967-012-1887-7(2012).
- 2) I. Furumoto, S. Kubuki and T. Nishida, "Mössbauer Study of Water-Resistive Conductive Vanadate Glass", *Radioisotopes*, 61, 463-468 (2012).
- 3) K. Akiyama, T. Hamano, Y. Nakanishi, E. Takeuchi, S. Noda, Z. Wang, S. Kubuki and H. Shinohara, "Non-HPLC Rapid Separation of Metallofullerenes and Empty Cages with  $\text{TiCl}_4$  Lewis Acid", *J. Am. Chem. Soc.*, dx.doi.org/10.1021/ja3030627(2012).
- 4) S. Kubuki, J. Iwanuma, K. Akiyama, A. Mikuni and T. Nishida, "Mechanically Strengthened New Hagi Porcelain Developed by Controlling the Chemical Environment of Iron", *Hyperfine Interact.*, 211, 173-180, DOI:10.1007/s10751-012-0631-6(2012).
- 5) J. Iwanuma, S. Kubuki, K. Akiyama, M. Isa, N. Shirai, M. Ebihara and T. Nishida, "Characterization of Chondrites by Means of  $^{57}\text{Fe}$ -Mössbauer Spectroscopy", *Proc. Spec. Res. Meet. Proc. Spec. Res. Meet. "Science and Engineering of Unstable Nuclei and Their Uses on Condensed Matter Physics" (KURRI-KR-168)*, 82 – 85 (2012).

- 6) H. Masuda, S. Kubuki, K. Akiyama and T. Nishida, “Electrical Conductivity and Local Structure of Manganese-Substituted Vanadate Glass”, *Proc. Spec. Res. Meet. “Science and Engineering of Unstable Nuclei and Their Uses on Condensed Matter Physics” (KURRI-KR-168)*, 78–81 (2012).
- 7) K. Shibano, S. Kubuki, K. Akiyama, Z. Homonnay, E. Kuzmann and T. Nishida, “Mechanism of Metallic-Iron Oxidation in Iron-Maghemite Mixture during Water Cleaning”. *Proc. Spec. Res. Meet. “Science and Engineering of Unstable Nuclei and Their Uses on Condensed Matter Physics” (KURRI-KR-168)*, 74–77 (2012).
- 8) T. Nishida, I. Furumoto, H. Masuda and S. Kubuki, “<sup>57</sup>Fe-Mössbauer Study of Conductive Vanadate Glass With High Chemical Durability”, *Proc. Spec. Res. Meet. “Science and Engineering of Unstable Nuclei and Their Uses on Condensed Matter Physics” (KURRI-KR-168)*, 17 (2012).
- 9) M. Y. Hassaan, M. M. El-Desoky, H. Masuda, S. Kubuki and T. Nishida, “Effect of Nanocrystallization on the Electrical Conduction of Silver Lithium Phosphate Glasses Containing Iron and Vanadium”, *Hyperfine Interact.*, 205, 91-95, DOI:10.1007 /s10751-011-0478-2(2011).
- 10) S. Kubuki, H. Masuda, K. Akiyama, I. Furumoto and T. Nishida, “Electrical Conductivity and Local Structure of Barium Manganese Iron Vanadate Glass”, *Hyperfine Interact.*, 207, 61-65, DOI: 10.1007/s10751-011-0433-2 (2011).
- 11) S. Kubuki, J. Iwanuma, K. Akiyama, M. Isa, N. Shirai, M. Ebihara and T. Nishida, “Reclassification of CK Chondrites Confirmed by Elemental Analysis and <sup>57</sup>Fe-Mössbauer Spectroscopy”, *Hyperfine Interact.*, 208, 75-78, DOI:10.1007 /s10751-011-0427-0 (2011).
- 12) M. Hidaka, K. Ohashi, R. P. Wijesundera, S. Sugihara, N. Momoshima, S. Kubuki, N. E. Sung, “Local Structures and electronic band states of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> polycrystalline partricles in the glaze of the HIZEN celadons produced in the Edo period of Japan by means of X-ray absorption spectra(II)”, *Cerâmica*, 57, 155-165 (2011).
- 13) T. Hamano, E. Takeuchi, K. Akiyama, and S. Kubuki, “Separation of Metallofullerenes from Hollow Species Using Lewis Acid”, *Proc. Spec. Res. Meet. “Condensed Matter Physics Research Using Short-Lived Nuclei and Radiations” (KURRI-KR-159)*, 21–25 (2011).
- 14) S. Kubuki, A. Mikuni, T. Nishida, Z. Homonnay, E. Kuzmann, “A relationship between Mechanical Strength and Local Structure of New Hagi Porcelain Investigated by <sup>57</sup>Fe-Mössbauer Spectroscopy”, *Proc. Spec. Res. Meet. “Condensed Matter Physics Research Using Short-Lived Nuclei and Radiations”*, 17–20 (2011).
- 15) S. Kubuki, Y. Tomota, R. Yoshimura, Z. Homonnay, K. Sinkó, E. Kuzmann, and T. Nishida, “Electrical conductivity and local structure of iron-containing lithium barium vanadate glass”. *Journal of Physics: Conference Ser.*, **217**, 012026(2010).
- 16) S. Kubuki, H. Uehara, K. Akagi, A. Mikuni, N. Isobe, Z. Homonnay, K. Sinkó, E. Kuzmann, and T. Nishida, “Mechanical strength and local structure of ‘new’ Hagi porcelain investigated by <sup>57</sup>Fe-Mössbauer spectroscopy”, *Journal of Physics: Conference Ser.*, **217**, 012067(2010).

- 17) E. Kuzmann, Z. Homonnay, A. Mylonakis, H. Yin, Y. Wei, K. Kovács, S. Kubuki, Z. Klencsár, A. Vértes, and A. Nath, “ Mössbauer study of oxygen adducts in solid Fe(II) phthalocyanines”, *Journal of Physics: Conference Ser.*, **217**, 012029(2010).
- 18) A. Meiszteric, L. Rosta, H. Peterlik, J. Rohonczy, S. Kubuki, P. Hentes, K. Sinkó, “Structural characterization of gel-derived calcium silicate systems”, *J. Phys. Chem. A*, **114**, 10403-10411(2010).
- 19) A. Toyoshima, Y. Kasamatsu, K. Tsukada, M. Asai, Y. Ishii, H. Toume, I. Nishinaka, T. K. Sato, Y. Nagame, M. Schadel, H. Haba, S. Goto, H. Kudo, K. Akiyama, Y. Oura, K. Ooe, A. Shinohara, K. Sueki, and J. V. Kratz, “Extraction Chromatographic Behavior of Rf, Zr, and Hf in HCl Solution with Styrene-divinylbenzene Copolymer Resin Modified by TOPO (trioctylphosphine oxide)”, *J. Nucl. Radiochem. Sci.*, **11**, 7 (2010).
- 20) P. Kovács-Pálffy, J. Muske, M. Földvári, P. Kónya, O. Kákay Szabó, Z. Homonnay, S. Kubuki, and Zs. Révay, Zs., “Re-examination of “Monsmedite” from Type Locality, Baia Sprie, Baia Mare District(Romania)”. *Mitt. Österr. Miner. Ges.*, **155**, 88(2009).
- 21) S. Kubuki, K. Akagi, H. Sakka, Z. Homonnay, K. Sinkó, E. Kuzmann, H. Kurimoto, and T. Nishida, “Dissolution Behaviour of Iron Silicate Glass” *Hyperfine Interact.*, **192**, 31-36(2009).
- 22) S. Kubuki, H. Sakka, Z. Homonnay, K. Sinkó, E. Kuzmann, H. Yasumitsu, and T. Nishida, “Local Structure and Physical Properties of Semi-Conducting Vanadate and IR transmitting Gallate glasses”, *Al-Azhar Bulletin of Science, Proc. 6th Int. Sci. Conf.(AISC’08)*, 1-8(2009).
- 23) S. Kubuki, K. Akagi, Z. Homonnay, K. Sinkó, E. Kuzmann, and T. Nishida, “Local Structure and Dissolution Behaviour of Iron-containing Soda-lime Glass in Acidic Solution”, *Proc. Spec. Res. Meet. New Develop. Solid State Phys.*, 29-33(2009).
- 24) K. Akiyama, H. Haba, K. Tsukada, M. Asai, A. Toyoshima, K. Sueki, Y. Nagame, M. Katada, “A metallofullerene that encapsulates <sup>225</sup>Ac”, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **280**, 329 (2009).
- 25) S. A. Latif, D. Afroj, S. M. Hossain, S. M. Uddin, M. A. Isram, K. Begum, Y. Oura, M. Ebihara, and M. Katada, “ Determination of Toxic Trace Elements in Foodstuffs, Soils and Sediments of Bangladesh Using Instrumental Neutron Activation Analysis Technique”, *Bull. Environ. Contam Toxicol.*, **82**, 384 (2009).
- 26) S. I. Lo, J. W. Lu, S. R. Wang, H. H. Wei, and M. Katada, “Functional model for catecholase-like activity: Synthesis, structure, spectra, and catalytic activity of iron (III) complexes with substituted- salicylaldimine ligands”, *Inorg. Chem. Acta*, **362**, 4699 (2009).
- 27) K. Akiyama, H. Haba, K. Sueki, K. Tsukada, M. Asai, A. Toyoshima, Y. Nagame, and M. Katada, “ <sup>225</sup>Ac Metallofullerene: Toward <sup>225</sup>Ac Nanogenerator in Fullerene”, *Chem. Letters*, **38**, 978 (2009).
- 28) Y. Ohki, M. Imada, A. Murata, Y. Sunada, S. Ohta, M. Honda, T. Sasamori, N. Tokitoh, M. Katada, and K. Tatsumi, “Synthesis, Structures, and Electronic Properties of [8Fe-7S] Cluster Complexes Modeling the Nitrogenase P-Cluster”, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 13168 (2009).

- 1) Sato, K., Minegishi, S., Takano, J., Plattner, F., Saito, T., Asada, A., Kawahara, H., Iwata, N., Saido, T. C., Hisanaga, S. Calpastatin, an endogenous calpain-inhibitor protein, regulates the cleavage of the Cdk5 activator p35 to p25. *J. Neurochem.* 117, 504-515, 2011.
- 2) Yoshioka, N., Kimura-Kuroda, J., Saito, T., Kawamura, K., Hisanaga, S., Kawano, H. Small molecule inhibitor of type I transforming growth factor- $\beta$  receptor kinase ameliorates inhibitory milieu in injured brain and promotes regeneration of nigrostriatal dopaminergic axons. *J. Neurosci. Res.* 89, 381-393, 2011.
- 3) Hayashi, T., Nihonmatsu-Kikuchi, N., Hisanaga, S., Tatebayashi, Y. A novel, rapid, cell-counting method for unfixed frozen brains comprehensively quantifies at least four neural cell populations. *Mol. Psychia.* 16, 1156-1158, 2011.
- 4) Xu, J., Tsutsumi, K., Tokuraku, K., Estes, K. A., Hisanaga, S., Ikezu, T. Actin interaction and regulation of cyclin-dependent kinase 5/p35 complex activity. *J. Neurochem.* 116, 192-204, 2011
- 5) Shahpasand, S., Uemura, I., Saito, T., Asano, T., Hata, K., Shibata, K., Toyoshima, Y., Hasegawa, M., Hisanaga, S. Regulation of mitochondrial transport and inter-microtubule spacing by Tau phosphorylation at the sites hyperphosphorylated in Alzheimer's disease. *J. Neurosci.*, 32, 2430-2441, 2012.
- 6) Yoshioka, N., Asou, H., Hisanaga, S., Kawano, H. The astrocytic lineage marker calmodulin-regulated spectrin-associated protein 1 (Camsap1): phenotypic heterogeneity of newly born Camsap1-expressing cells in injured mouse brain. *J. Comp. Neurol.* 520, 1301-1317, 2012.
- 7) Hayashi, Y., Nihonmatsu-Kikuchi, N., Hisanaga, S., Yu, X., Tatebayashi, Y. Neuropathological similarities and differences between schizophrenia and bipolar disorder : a flow cytometric postmortem brain study. *PLoS One*, 7, e33019, 2012.
- 8) Asada, A., Saito, T., Hisanaga, S. Cdk5 phosphorylation of its activators p35 and p39 determines subcellular location of the holokinase in a phosphorylation site-specific manner. *J. Cell Sci.* in press.
- 9) Takano, T., Tomomura, M., Yoshioka, N., Tsutsumi, K., Terasawa, Y., Saito, T., Kawano, H., Kamiguchi, H., Fukuda, M., Hisanaga, S. LMTK1/AATYK1 Is a Novel Regulator of Axonal Outgrowth That Acts via Rab11 in a Cdk5-Dependent Manner. *J. Neurosci.* 32, 6587– 6599, 2012.
- 10) 久永眞市. Phos-tag を用いた Cdk5 制御サブユニット p35 の in vivo リン酸化の定量的解析. *生物物理化学.* 56, s9, 2012.

## 植物ホルモン機構研究室

- 1) Nishimura, T., Koshiba, T. (2012) Indole-3-acetic acid biosynthesis and gravitropic responses in maize coleoptiles. *Biol. Sci. Space* (in press).
- 2) Nishimura, T., Toyooka, K., Sato, M., Matsumoto, S., Lucas, M., Strnad, M., Baluska, F., Koshiba, T. (2011) Immunohistochemical observation of indole-3-acetic acid at the IAA synthetic maize coleoptile tips. *Plant Signal. Behav.*, 6: 2013-2022.
- 3) Watanabe, C., Fujii, N., Yanai, K., Hotta, T., Kim, D.-H., Kamada, M., Sasagawa-Saito, Y., Nishimura, T., Koshiba, T., Miyazawa, Y., Kim, K.-M., Takahashi, H. (2012) Gravistimulation changes the accumulation

pattern of CsPIN1 auxin efflux facilitator in the endodermis of the transition zone in cucumber seedlings. *Plant Physiol.* 158: 239-51.

- 4) Asahina, M., Azuma, K., Pitaksaringkarn, W., Yamazaki, T., Mitsuda, N., Ohme-Takagi, M., Yamaguchi, S., Kamiya, Y., Okada, K., Nishimura, T., Koshiba, T., Yokota, T., Kamada, H., Satoh, S. (2011) Spatially selective hormonal control of RAP2.6L and ANAC071 transcription factors involved in tissue reunion in *Arabidopsis*. *Proc. Natl. Acad. Sci., USA.* 108:16.128-16132.
- 5) Takeuchi, K., Gyohda, A., Tominaga, M., Kawakatsu, M., Hatakeyama, A., Ishii, N., Shimaya, K., Nishimura, T., Riemann, M., Nick, P., Hashimoto, M., Komano, T., Endo, A., Okamoto, T., Jikumaru, Y., Kamiya, Y., Terakawa, T., Koshiba, T. (2011) RSOsPR10 expression in response to environmental stresses is regulated antagonistically by jasmonate/ethylene and salicylic acid signaling pathways in rice roots. *Plant Cell Physiol.* 52: 1686-1696.
- 6) Morita, S., Nakatani, S., Koshiba, T., Masumura, T., Ogihara, Y., Tanaka, K. (2011) Differential expression of two cytosolic ascorbate peroxidase and two superoxide dismutase genes in response to abiotic stresses in rice. *Rice Sci.* 18: 157-166.
- 7) Okamoto, T. (2011) In vitro fertilization with isolated rice gametes: production of zygote and zygote and embryo culture. *Methods Mol. Biol.* 710: 17-27.
- 8) Tsuda, E., Yang, H., Nishimura, T., Uehara, Y., Sakai, T., Furutani, M., Koshiba, T., Hirose, M., Nozaki, H., Murphy, A., Hayashi, K. (2011) Alkoxy-auxins are selective inhibitors of auxin transport mediated by PIN, ABCB, and AUX1 transporters. *J. Bio. Chem.* 286: 2354-2364.
- 9) Ohnishi, T., Takanashi, H., Mogi, M., Takahashi, H., Kikuchi, H., Yano, K., Okamoto, T., Fujita, M., Kurata, N., Tsutsumi, N. (2011) Distinct gene expression profiles in egg and synergid cells of rice as revealed by cell type-specific microarrays. *Plant Physiol.* 155: 881-891.
- 10) Matsuda, S., Kajizuka, T., Kadota, A., Nishimura, T., Koshiba, T. (2011) *NPH3*- and *PGP-like* genes are exclusively expressed in apical tip region essential for blue-light perception and lateral auxin transport in maize coleoptiles. *J. Exp. Bot.* 62: 3459-3466.

## 植物環境応答研究室

- 1) Yamashita, H., Y. Sato, T. Kanegae, T. Kagawa, M. Wada and A. Kadota (2011) Chloroplast actin filaments organize meshwork on the photorelocated chloroplasts in the moss *Physcomitrella patens*. *Planta* 233: 357-368
- 2) Sugiyama, Y. and A. Kadota (2011) Photosynthesis-dependent but neochrome 1-independent light positioning of chloroplasts and nuclei in the fern *Adiantum capillus-veneris*. *Plant Physiol.* 155: 1205-1213
- 3) Matsuda, S., T. Kajizuka, A. Kadota, T. Nishimura, T. and T. Koshiba (2011) *NPH3*- and *PGP-like* genes are exclusively expressed in apical tip region essential for blue-light perception and lateral auxin transport in maize coleoptiles. *J. Exp. Bot.* 62:3459-3466
- 4) Ichikawa, S., N. Yamada, N. Suetsugu, M. Wada and A. Kadota (2011) Red light, phot1 and JAC1 modulate phot2-dependent reorganization of chloroplast actin filaments and chloroplast avoidance movement. *Plant Cell Physiol.* 52: 1422-1432
- 5) Yamada, N. Suetsugu, M. Wada and A. Kadota (2011) Phototropin-dependent biased relocalization of cp-actin filaments can be induced even when chloroplast movement is inhibited. *Plant Signal Behav.* 6: 1651-1653



## 細胞遺伝学研究室

- 1) Takeo S, Swanson SK, Nandan K, Nakai Y, Aigaki T, Washburn MP, Florens L, Hawley RS. (2012) Shaggy/glycogen synthase kinase 3 $\beta$  and phosphorylation of Sarah/regulator of calcineurin are essential for completion of *Drosophila* female meiosis. Proc Natl Acad Sci U S A, in press.
- 2) Kishita Y, Tsuda M, Aigaki T. (2012) Impaired fatty acid oxidation in a *Drosophila* model of mitochondrial trifunctional protein (MTP) deficiency. Biochem Biophys Res Commun. 419, 344-349.
- 3) Harada E, Nakagawa J, Asano T, Taoka M, Sorimachi H, Ito Y, Aigaki T, Matsuo T. (2012) Functional evolution of duplicated odorant-binding protein genes, Obp57d and Obp57e, in *Drosophila*. PLoS One, 7, e29710.
- 4) Kourosh Shahpasand, Isao Uemura, Taro Saito, Tsunaki Asano, Kenji Hata, Keitaro Shibata, Yoko Toyoshima, Masato Hasegawa and Shin-ichi Hisanaga (2012) Regulation of mitochondrial transport and inter-microtubule spacing by Tau phosphorylation at the sites hyperphosphorylated in Alzheimer's disease, J. Neuroscience, 32, 2430-2441
- 5) Tomita J, Mitsuyoshi M, Ueno T, Aso Y, Tanimoto H, Nakai Y, Aigaki T, Kume S, Kume K. (2011) Pan-neuronal knockdown of calcineurin reduces sleep in the fruit fly, *Drosophila melanogaster*. J Neurosci. 31, 13137-13146.
- 6) Amano A, Handa S, Aigaki T, Shigemoto K, Maruyama N, Ishigami A. (2011) Establishment and characterization of hepatocytes from an Immortomouse/SMP30/GNL knockout mouse hybrid lacking vitamin C to study vitamin C transport. J Biochem. 150, 671-678.
- 7) Nakai Y, Horiuchi J, Tsuda M, Takeo S, Akahori S, Matsuo T, Kume K, Aigaki T. (2011) Calcineurin and its regulator sra/DSCR1 are essential for sleep in *Drosophila*. J Neurosci, 3012759-12766.
- 8) Wang W, Hara S, Liu M, Aigaki T, Shimizu S, Ito Y. (2011) Polypeptide aptamer selection using a stabilized ribosome display. J Biosci Bioeng, 112, 515-517.
- 9) Rotkopf S, Hamberg Y, Aigaki T, Snapper SB, Shilo BZ, Schejter ED. (2011) The WASp-based actin polymerization machinery is required in somatic support cells for spermatid maturation and release. Development, 188, 105-125.

## 口頭・ポスター発表

- 1) Yoshihito Kishita, Yukiko Sato, Manabu Tsuda, Toshiro Aigaki (2011) Metabolomic Analysis of *Drosophila* Using A Liquid Chromatography Quadrupole Time-of-Flight Mass Spectrometry. 第1回アジア太平洋ショウジョウバエ研究会議. 5月. 台湾
- 2) Eriko Harada, Toshiro Aigaki, Takashi Matsuo (2011) Binding Specificity of Two Odorant-binding Proteins, OBP57d and OBP57e. 第1回アジア太平洋ショウジョウバエ研究会議. 5月. 台湾
- 3) Yukiko Sato, Toshiro Aigaki (2011) Identification of Small Molecules which Extend Lifespan in *Drosophila* Using a Versatile Culture System. 第1回アジア太平洋ショウジョウバエ研究会議. 5月. 台湾

- 4) Sakai, T (2011) The painless TRP channel is required for aversive courtship memory in *Drosophila*. 2011 年度包括脳ネットワーク夏のワークショップ国際シンポジウム. 8月. 神戸
- 5) Cheng Zhang, Yoshihito Kishita, Manabu Tsuda, Toshiro Aigaki (2011) Aging metabolism: Role of aconitase in energy production and storage in *Drosophila*. 22nd European *Drosophila* Research Conference. LISBOA 21—24, September
- 6) 佐藤翔馬, 坂井貴臣 (2011) 成虫脳の mushroom bodies および pars intercerebralis における painless 遺伝子の発現はショウジョウバエの長期記憶に関与する. 第34回日本神経科学大会. 9月. 横浜
- 7) 小林潤, 坂井貴臣 (2011) 脳特定領域における painless 遺伝子の発現はショウジョウバエメスの性行動に関与する. 第34回日本神経科学大会. 9月. 横浜
- 8) 朝野維起, 帖佐直幸, 栗林寛, 田岡万吾, 新川高志, 磯辺俊明 (2011) 昆虫外骨格中の免疫因子～新規メラニン合成系因子の探索. 日本動物学会第82回大会. 9月. 旭川
- 9) Tsunaki Asano (2011) Laccase activation during cuticle sclerotization process, in 6<sup>th</sup> Symposium of Molecular Insect Science. 9月. アムステルダム
- 10) 佐藤由紀子, 村松圭吾, 木下善仁, 相垣敏郎 (2011) ショウジョウバエを用いた寿命関連メタボロームの解析. 第6回メタボロームシンポジウム. 10月. 大阪
- 11) 朝野維起, 帖佐直幸, 田岡万吾, 大原哲, 相垣敏郎 (2011) 昆虫外骨格中の免疫因子について, 昆虫ワークショップ. 10月. 山形
- 12) Keiichi Ikegami, Taro Kaneuchi, Hiromu Shirato, Yasuhiro Nakai, Toshiro Aigaki (2011) Calcineurin is required for neural control of heartbeats in *Drosophila*. 第34回日本分子生物学会. 12月. 横浜
- 13) 船越政史, 村松圭吾, 津田学, 初田浩志, 森下真一, 相垣敏郎 (2011) 体の大きさと寿命を制御する新規遺伝子 *Lpn*. 第34回日本分子生物学会. 12月. 横浜
- 14) 佐藤由紀子, 村松圭吾, 木下善仁, 相垣敏郎 (2011) ショウジョウバエを用いた寿命関連メタボロームの解析. 第34回日本分子生物学会. 12月. 横浜
- 15) 相澤真悟, 千田美紀, 相垣敏郎, 丸山直記, 千田俊哉, 石神昭人 (2011) ヒト及びマウス *SMP30/GNL* の X 線結晶構造解析とデヒドロアスコルビン酸分解活性. 第34回日本分子生物学会. 12月. 横浜
- 16) Xiuming Quan, Yoshihito Kishita, Toshiro Aigaki (2011) Metabolomic analysis of desiccation resistance in *Drosophila*. 第34回日本分子生物学会. 12月. 横浜
- 17) Xiuming Quan and Toshiro Aigaki (2012) Genetic and metabolomic bases of desiccation resistance and its effects on lifespan in *Drosophila*. Gordon Research Seminar. Aging, Biology of. Cell Signaling, Metabolism and Aging. February 11-12, 2012, Ventura, CA
- 18) Xiuming Quan and Toshiro Aigaki (2012) Genetic and metabolomic bases of desiccation resistance and its effects on lifespan in *Drosophila*. Gordon Research Conference. Aging, Biology of. The Genetic, Epigenetic, Inflammatory, and Metabolic Origins of Aging. February 12-17, 2012, Ventura, CA

## 環境微生物学研究室

- 1) Sulfur-metabolizing bacterial populations in microbial mats of the Nakabusa hot spring, Japan. Kubo, K., K. Knittel, R. Amann, M. Fukui and K. Matsuura. *Systems and Applied Microbiology* (2011) 34:293-302.
- 2) Production and consumption of hydrogen in hot spring microbial mats dominated by a filamentous anoxygenic photosynthetic bacterium. Otaki, H., C. R. Everroad, K. Matsuura, and S. Haruta. *Microbes and Environments* (2012) in press.

## 細胞生化学研究室

- 1) Minami, R., Hayakawa, A., Kagawa, H., Yanagi, Y., Yokosawa, H. and Kawahara, H. (2010) BAG-6 is essential for selective elimination of defective proteasomal substrates. *J. Cell Biol.* 190: 637-650.
- 2) 川原裕之, 南亮介 (2011) 「BAG6 を介したタンパク質品質管理の新機構」  
実験医学、第 29 卷、7 月増刊号「細胞内のリノベーション機構：タンパク質分解系による生体制御」、羊土社

## 材料設計化学研究室(金村研究室)

- 1) Masashi Kotobuki, Kiyoshi Kanamura, Yosuke Sato Kazuhiro Yamamoto, and Toshihiro Yoshida, Electrochemical properties of  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  solid electrolyte prepared in argon atmosphere, *Journal of Power Sources*, 2012, Vol. 199, pp. 346-349.
- 2) Shuhei Nagayama, Koichi Kajihara, Kiyoshi Kanamura, Synthesis of Nanocrystalline  $\text{LaF}_3$  Doped Silica Glasses by Hydrofluoric Acid Catalyzed Sol-Gel Process, *Materials Science and Engineering B*, 2012, Vol. 177, 510-514
- 3) Masashi Kotobuki, Kiyoshi Kanamura, Yosuke Sato and Toshihiro Yoshida, Fabrication of all-solid-state lithium battery with lithium metal anode using  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -added  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  solid electrolyte, *Journal of Power Sources*, 2011, vol. 196, pp. 7750-7754.
- 4) Masashi Kotobuki, Hirokazu Munakata, Kiyoshi Kanamura, Fabrication of all-solid-state rechargeable lithium-ion battery using mille-feuille structure of  $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$ , *Journal of Power Sources*, 2011, Vol. 196, pp. 6947-6950.
- 5) Masashi Kotobuki, Keigo Hoshina, Kiyoshi Kanamura, Electrochemical properties of thin  $\text{TiO}_2$  electrode on  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  *Solid State Ionics*, 2011, Vol. 198, pp. 22-25.
- 6) Masashi Kotobuki, Yuta Mizuno, Hirokazu Munakata, Kiyoshi Kanamura, Improved Performance of Hydrothermally Synthesized  $\text{LiMnPO}_4$  by Mg Doping, *Electrochemistry*, 2011, Vol. 79, pp.467-469.
- 7) Masashi Kotobuki, Yuji Suzuki, Hirokazu Munakata, Kiyoshi Kanamura, Yusuke Sato, Kazuhiro Yamamoto and Toshihiro Yoshida, Electrochemical Property of Honeycomb Type All-Solid-State Li Battery at High Temperature, *Electrochemistry*, 2011, Vol. 79, pp. 464-466.
- 8) Masashi KOTOBUKI, Yasuhiro ISSHIKI, Hirokazu MUNAKATA, and Kiyoshi KANAMURA, Electrochemical Properties of Three Dimensionally Ordered Composite Electrode Between  $\text{TiO}_2$  and

$\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ , *Electrochemistry*, 2011, Vol. 79, pp.865-868.

- 9) Masashi Kotobuki, Naoya Okada and Kiyoshi Kanamura, Design of a micro-pattern structure for a three dimensionally macroporous Sn-Ni alloy anode with high areal capacity, *Chem. Commun.*, 2011, Vol. 47, pp. 6144-6146.

## 分子物性化学研究室(吉田研究室)

解説

- 1) 原発事故による土壌と植物の汚染分析、吉田 博久、ケミカルエンジニアリング、(6), 250 – 257 (2012)

論文

- 1) Normally Oriented Cylindrical Nanostructures in Amphiphilic PEO-LC Diblock Copolymers Films, S. Asaoka, T. Uekusa, H. Tokimori, M. Komura, T. Iyoda, T. Yamada, H. Yoshida, *Macromolecules*, (2011), 44(19), 7645-7658.
- 2) Characterization of Phase Separated Structure and Interface in SBR/NBR blend by AFM and DSC, Junhyeok Jang, Masayuki Kawazoe, Hirohisa Yoshida, *Netsu Sokutei*, W39, 33-39 (2012).

## 分子変換化学研究室(井上研究室)

- 1) “A Photoactivated Artificial Muscle Model Unit: Reversible, Photoinduced Sliding of Nanosheets”  
Nabetani, Y.; Takamura, H.; Hayasaka, Y.; Shimada, T.; Takagi, S.; Tachibana, H.; Masui, D.; Tong, Z.; Inoue, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 17130.
- 2) “The Water Oxidation Bottleneck in Artificial Photosynthesis: How Can We Get Through It? An Alternative Route Involving a Two-Electron Process”  
Inoue, H.; Shimada, T.; Kou, Y.; Nabetani, Y.; Masui, D.; Takagi, S.; Tachibana, H. *ChemSusChem* **2011**, *4*, 173.

## 分子変換化学研究室(高木研究室)

- 1) Efficient excited energy transfer reaction in clay/porphyrin complex toward an artificial light-harvesting system, Y. Ishida, T. Shimada, D. Masui, H. Tachibana, H. Inoue, S. Takagi, *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 14280-14286 (2011).
- 2) Novel Methodology To Control the Adsorption Structure of Cationic Porphyrins on the Clay Surface Using the "Size-Matching Rule", T. Egawa, H. Watanabe, T. Fujimura, Y. Ishida, M. Yamato, D. Masui, T. Shimada, H. Tachibana, H. Yoshida, H. Inoue, and S. Takagi, *Langmuir* **27**, 10722-10729 (2011).
- 3) Study of spectral behavior and optical properties of cis/trans-bis(N-methylpyridinium-4-yl)diphenyl porphyrin adsorbed on layered silicates., A. C. eklovsky, S. Takagi, J. Bujdák, *J. Colloid and Interface Science* **360**, 26-30 (2011).

- 4) What lowers the efficiency of an energy transfer reaction in clay/porphyrin complexes?, Y. Ishida, T. Fujimura, D. Masui, T. Shimada, H. Tachibana, H. Inoue, S. Takagi, *Clay Science* **15**, 169-174(2011).
- 5) How is the water molecule activated on metalloporphyrins? Oxygenation of substrates induced through one-photon/two-electron conversion in artificial photosynthesis by visible light, T. Shimada, A. Kumagai, S. Funyu, S. Takagi, D. Masui, H. Tachibana, D. A. Tryk, and H. Inoue, *Faraday Disc.* **155**, 145-163(2012).
- 6) Controlling the Microadsorption Structure of Porphyrin Dye Assembly on Clay Surfaces Using the “Size-Matching Rule” for Constructing an Efficient Energy Transfer System, Y. Ishida, D. Masui, H. Tachibana, H. Inoue, T. Shimada, S. Takagi, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **4**, 811–816(2012).
- 7) Investigation of Adsorption Behavior and Energy Transfer of Cationic Porphyrins on Clay Surface at Low Loading Levels by Picosecond Time-Resolved Fluorescence Measurement, T. Shimada, S. Hamatani, S. Onodera, Y. Ishida, H. Inoue, S. Takagi, *Res. Chem. Intermed.* in press.(2012).
- 8) What lowers the efficiency of an energy transfer reaction between porphyrin dyes on clay surface?, Y. Ishida, T. Fujimura, D. Masui, T. Shimada, H. Tachibana, H. Inoue, S. Takagi, *Clay Science* in press.(2012).

### 材料設計化学研究室(春田研究室)

- 1) T. Takei, N. Iguchi, M. Haruta “Support effect in the gas phase oxidation of ethanol over nanoparticulate gold catalysts”, *New J Chem.*, **35**, 2227-2233 (2011).

### 環境調和・材料化学研究室(久保研究室)

- 1) R. Nishiyabu, H. Kobayashi, and Y. Kubo, Dansyl-containing boronate hydrogel films as fluorescent chemosensor of copper ions in water, *RSC Adv.*, Advance Article.
- 2) R. Nishiyabu, S. Teraoka, Y. Matsushima, and Y. Kubo, Fabrication of soft submicrospheres by sequential boronate esterification and their dynamic behavior, *ChemPlusChem*, **2012**, *77*, 201–209.
- 3) K. Saito, R. Nishiyabu, M. Iyoda, and Y. Kubo, Gold nanoparticle-templated assembly of oligothiophenes; preparation and film properties, *Tetrahedron*, **2011**, *67*, 9685–9689.
- 4) Y. Kubo, K. Watanabe, R. Nishiyabu, R. Hata, A. Murakami, T. Shoda, and H. Ota, Near-infrared absorbing boron-dibenzopyromethenes that serve as light-harvesting sensitizers for polymeric solar cells, *Org. Lett.*, **2011**, *13*, 4574–4577.
- 5) T. Minami and Y. Kubo, Selective anion-induced helical aggregation of chiral amphiphilic polythiophenes with isothiuronium-appended pendants, *Supramol. Chem.* **2011**, *23*, 13-18.
- 6) R. Nishiyabu, Y. Kubo, T. D. James and J. S. Fossey, Boronic acid building blocks: Tools for self assembly, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 1124–1150.
- 7) R. Nishiyabu, Y. Kubo, T. D. James and J. S. Fossey, Boronic acid building blocks: Tools for sensing and separation, *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 1106–1123.
- 8) T. Minami, R. Nishiyabu, M. Iyoda and Y. Kubo, Shape-controllable gold nanocrystallization using an amphiphilic polythiophene, *Chem. Commun.*, **2010**, *46*, 8603–8605.

- 9) Y. Kubo, K. Tsuruzoe, S. Okuyama, R. Nishiyabu and T. Fujihara, Resorcin[4]arene cavitand with 1,3,2-benzodiazaborolyl walls as a fluorescence receptor for ammonium cations, *Chem. Commun.*, **2010**, *46*, 3604–3606.
- 10) Y. Kubo, Y. Minowa, T. Shoda, and K. Takeshita, Synthesis of a new type of dibenzopyrromethene-boron complex with near-infrared absorption property, *Tetrahedron Lett.*, **2010**, *51*, 1600–1602.
- 11) T. Minami and Y. Kubo, Fluorescence sensing of phytate in water using an isothiuronium-attached polythiophene, *Chem. Asian J.*, **2010**, *5*, 605–611.

## 地形・地質学研究室

- 1) Shirai, M., Omura, A., Wakabayashi, T., Uchida, J., and Ogami, T. 2010. Depositional age and triggering event of turbidites in the western Kumano Trough, central Japan during the last ca. 100 years. *Marine Geology*, *271*, 225-235.
- 2) 白井正明 2011. ルミネッセンス特性から推定される遠州灘における近年の砂粒子運搬過程. 日本地質学会第 118 回年学術大会講演要旨集 (セクション B) : 114, 9 月, 水戸.
- 3) 白井正明・伊藤拓馬・丹羽雄一・大村亜希子・若林 徹 2011. 東海沖遠州トラフ表層堆積物中のタービダイトの形成年代. 日本地球惑星科学連合 2011 年大会予稿集: HGC036-05 (CD-ROM), 5 月, 幕張.
- 4) 大村亜希子・白井正明・芦寿一郎 2011. 有機物分析による深海底堆積物の堆積プロセスの検討, 熊野トラフの例. 日本地球惑星科学連合 2011 年大会予稿集: HGC036-P02 (CD-ROM), 5 月, 幕張.

## 運動分子生物学研究室

- 1) Toyoda T, An D, Witczak CA, Koh HJ, Hirshman MF, Fujii N, Goodyear LJ. Myo1c regulates glucose uptake in mouse skeletal muscle. *J.Biol.Chem.* 2011, *286*(6):4133-40.
- 2) Sugita S, Kamei Y, Akaike F, Suganami T, Kanai S, Hattori M, Manabe Y, Fujii N, Takai-Igarashi T, Tadaishi M, Oka J, Aburatani H, Yamada T, Katagiri H, Kakehi S, Tamura Y, Kubo H, Nishida K, Miura S, Ezaki O, Ogawa Y. Increased systemic glucose tolerance with increased muscle glucose uptake in transgenic mice overexpressing RXR $\gamma$  in skeletal muscle. *PLoS One.* 2011;*6*(5):e20467.
- 3) Waki ML, Onoue K, Takahashi T, Goto K, Saito Y, Inami K, Makita I, Angata Y, Suzuki T, Yamashita M, Sato N, Nakamura S, Yuki D, Sugiura Y, Zaima N, Goto-Inoue N, Hayasaka T, Shimomura Y, Setou M. Investigation by imaging mass spectrometry of biomarker candidates for aging in the hair cortex. 2011 *PLoS One.*, *6*(10):e26721
- 4) Goto-Inoue N, Manabe Y, Miyatake S, Ogino S, Morishita A, Hayasaka T, Masaki N, Setou M, Fujii NL. Visualization of dynamic change in contraction-induced lipid composition in mouse skeletal muscle by matrix-assisted laser desorption/ionization imaging mass spectrometry. *Anal.Bioanal.Chem.*, 2012 in press
- 5) Goto-Inoue N, Hayasaka T, Zaima N and Setou M Imaging mass spectrometry reveals changes of metabolites distribution in mouse testis during testicular maturation. *Surface and Interface*

Analysis., 2012 in press

- 6) Koh HJ, Toyoda T, Fujii N, Jung MM, Rathod A, Middelbeek RJ, Lessard SJ, Treebak JT, Tsuchihara K, Esumi H, Richter EA, Wojtaszewski JF, Hirshman MF, and Goodyear LJ, Sucrose nonfermenting AMPK-related kinase (SNARK) mediates contraction-stimulated glucose transport in mouse skeletal muscle. *Proc Natl.Acad.Sci. USA.* 2010; 107(35): 15541-6.
- 7) Jessen N, Koh HJ, Folmes CD, Wagg C, Fujii N, Løfgren B, Wolf CM, Berul CI, Hirshman MF, Lopaschuk GD, and Goodyear LJ, Ablation of LKB1 in the heart leads to energy deprivation and impaired cardiac function. *Biochim Biophys Acta.* 2010; 1802(7-8): 593-600.
- 8) An D, Toyoda T, Taylor EB, Yu H, Fujii N, Hirshman MF, and Goodyear LJ, TBC1D1 regulates insulin- and contraction-induced glucose transport in mouse skeletal muscle. *Diabetes.* 2010; 59(6): 1358-65.
- 9) Witczak CA, Jessen N, Warro DM, Toyoda T, Fujii N, Anderson ME, Hirshman MF, and Goodyear LJ, CaMKII regulates contraction- but not insulin-induced glucose uptake in mouse skeletal muscle. *Am.J.Physiol. Endocrinol.Metab.* 2010; 298(6): E1150-60.
- 10) Matsumura S, Yoneda T, Aki S, Eguchi A, Manabe Y, Tsuzuki S, Inoue K, Fushiki T., Intra-gastric infusion of glucose enhances the rewarding effect of sorbitol fatty acid ester ingestion as measured by conditioned place preference in mice., *Physiol.Behav.*, 2010; 99, 509-14.
- 11) Palacios M.O., Carmona J.J., Michan S., Chen Y.K., Manabe Y., Ward III L. J., Goodyear L.J., and Tong Q., Diet and exercise signals regulate SIRT3 and activate AMPK and PGC-1 $\alpha$  in skeletal muscle., *AGING*, 2009 1, 771-783
- 12) 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, 84(21-22):760-5.
- 13) Yoneda T., Saitou K., Asano H., Mizushige T., Matsumura S., Eguchi A., Manabe Y., Tsuzuki S., Inoue K., Fushiki T. Assessing palatability of long-chain fatty acids from the licking behavior of BALB/c mice., *Physiol.Behav.*, 2009; 96, 735-741
- 14) 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.