

# RI・放射線利用研究経過 報告書

平成24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24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25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恐縮ではありますが、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25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24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24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	
-①核・放射化学的手法を用いた宇宙物質の研究	
②重元素と原子核反応の放射化学的研究-	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-	12
5. 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-	14
6. 生命科学コース：微生物分子機能研究室	
-光合成細菌のエネルギー代謝に関する研究-	14
7. 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-	15

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

1. 物理学コース：原子物理実験研究室	
-高エネルギー加速器を用いた原子物理実験-	17

2. 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－		18
3. 物理学コース：高エネルギー実験研究室		
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		
③誘電率の放射線照射効果に関する研究－		19
4. 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－		21
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－		24
6. 化学コース：分子集合系物理化学研究室		
－中性子線・X線散乱および放射性同位体を用いた分子集合体の		
	構造研究－	26
7. 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－		27
8. 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－		29
9. 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－		32
10. 化学コース：有機合成化学研究室		
－X線を用いた有機化合物の構造決定－		33
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－		35
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－		37
13. 分子応用化学コース：井上研究室（分子変換化学）		
－光応答性層状複合体の微細構造と形態変化メカニズムの解明－		38
14. 分子応用化学コース：高木研究室（分子変換化学）		
－新規有機・無機層状化合物の開発と学理の探究－		39
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－		40
16. 分子応用化学コース：久保研究室（環境調和・材料化学）		
－X線回折による含ホウ素分子集合体の構造解析－		40
17. 分子応用化学コース：川上研究室（機能システム化学）		
－芳香族ポリイミドの合成と物性に関する研究－		41
18. 地理環境コース：地形・地質学研究室		
－放射化学的手法を利用した堆積物形成過程の解明－		43
V 研究成果など		44

# I 平成 24 年度 利用状況の概要

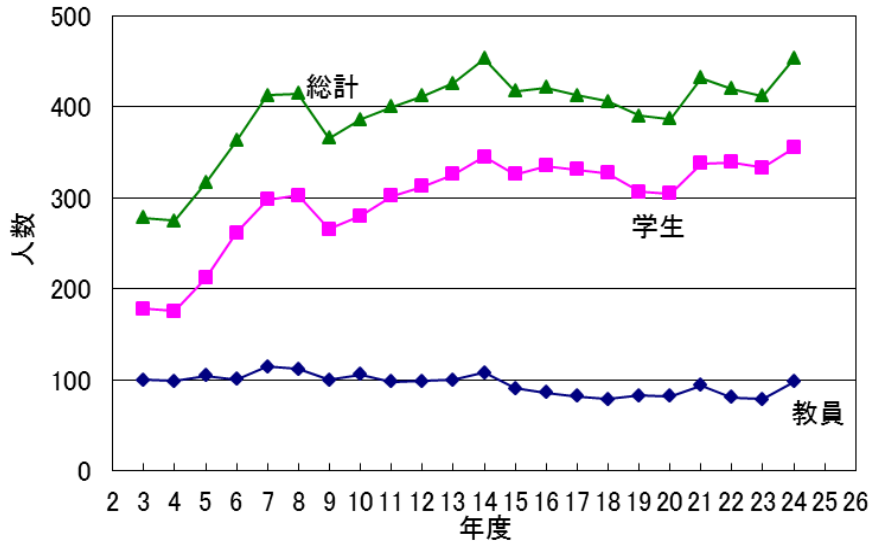
## I. 平成 24 年度

1. 認定されている放射線業務従事者数 426 人 (X線のみ取り扱う者も含む)

(平成 24 年 6 月 27 日現在)



放射線業務従事者数の推移



教職員： 95 人 (都市教養 73 人、都市環境 17 人、OU 5 人)

学生： 331 人 (都市教養 227 人、都市環境 92 人、OU 12 人  
(学生の所属については、指導教員の所属先とした。))

2. R I 研究施設利用者 ~20 人/日 出入の延べ人数では、~50 人。

### 3. 利用時間

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

通常の利用時間：9 時~22 時 (月~日曜日)

○ 施設利用のできない日：平成 24 年 12 月 30 日(日)~平成 25 年 1 月 3 日(木) (年末年始) 及び電気設備法定点検日 (平成 25 年 3 月 9 日(土), 10 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 24 年度) ( ) は平成 23 年度

R I 購入件数 37 件 (26 件) 主な核種  $^3\text{H}$ 、 $^{14}\text{C}$ 、 $^{32}\text{P}$ 、 $^{35}\text{S}$

R I 譲受件数 24 件 (4 件) 主な核種  $^{57}\text{Co}$ 、 $^{60}\text{Co}$  など

## 5. 教育訓練の実施

第1回：平成24年4月2日（月）（11号館204）対象：継続者のみ 【再教育】〔130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24年4月9日（月）（11号館204）対象：新規及び継続者 【新規・再教育】

午前：10時30分～12時（新規及び継続者）〔午前のみ 93人〕

午後：13時～17時30分（新規者のみ）〔午前・午後 140人〕

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

特別：平成24年4月13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

第3回：平成24年4月17日（火）（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〔29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

追加：平成24年5月10日（木）（8号館301室）対象：継続者〔12人〕

午前：10時30分～12時00分（継続者のみ）

\*同様の教育訓練を6/19（生命科学学生1名、物理研究員1名に対して実施。後者は現れず。後日6/25に実施）

## 6. 健康診断

学 生：放射線障害防止法に基づき年1回 [23日：238人，24日：110人]  
日 時：平成24年4月23日（月）、24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）

2012年4/5、5/10、6/7、7/5、8/2、9/6、10/4、11/8、12/6、2013年1/10、2/7、3/7に実施。

- ・清掃（床、ドラフト：4回／年）：6/8、9/7、12/7、3/8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（5/1付で前任細田悟久氏にかわり高橋義則氏が着任）

### 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24年5月14日（月）～5月18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24年11月12～16日実施

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・校正などの点検

## 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（高橋義則氏）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：12/13、 2 回目：3/8 実施

## 1 0. 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 24 年 6 月末に提出）

## 1 1. 学外での利用 届出：32 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) 京都大学原子炉実験所
- 7) 分子科学研究所 など

## 1 2. 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。）
- ・許可使用に係る変更許可申請書を現在作成中（アクチノイド元素の使用）

## 1 3. その他

- 大学等放射線協議会安全研修会 8/28、放射線安全管理講習会 12/18(秋山助教出席)（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。
- 放送設備更新 12/15(土)、電気設備定期検査 3/9(土)、10(日)実施
- 教育訓練 受け忘れ、年度途中で採用される教員、入学する学生への対応、
- RI 研究施設の使用ルール、守られていないケースがある。

<例>非密封  $^{14}\text{C}$ 、 $^3\text{H}$  使用後の実験スペース除染の不徹底。深夜の空調運転依頼。

時間外使用時の貯蔵室不施錠、不消灯。急な RI の購入依頼。



## II 平成24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24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 ③ 誘電率の放射線照射効果に関する研究
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	中性子線・X線散乱および放射性同位体を用いた分子集合体の構造研究
無機化学	遷移金属錯体を用いた新物質の合成・構造研究
宇宙化学	① 核・放射化学的手法を用いた宇宙物質の研究 ② 重元素と原子核反応の放射化学的研究
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	X線を用いた有機化合物の構造決定
生物化学	タンパク質・核酸の構造と生物活性に関する研究
同位体化学	① メスバウアー分光法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
<b>生命科学</b> /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
進化遺伝学	未定
<b>機械工学</b> /精密機械材料(高橋研)	材料強度に関する研究
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
航空宇宙材料 (筧研)	単結晶ニッケル基超合金の高温特性
<b>電気電子工学</b> /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

都市環境学部

<b>都市基盤環境</b> /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
<b>分子応用化学</b> / 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)	光応答性層状複合体の微細構造と形態変化メカニズムの解明
分子変換化学 (高木研)	新規有機・無機層状化合物の開発と学理の探究
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
環境調和化学 (宍戸研)	固体表面上における触媒活性種の構造解析
分子物性化学 (益田研)	未定
分子計測化学 (久保研)	X線回折による含ホウ素分子集合体の構造解析
先端物質デザイン(瀬高研)	有機ケイ素化合物の構造解析
<b>地理環境</b> /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

<b>ヘルス・モーションサイエンス</b> /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。

#### 都市教養学部理工学系

##### 1. 化学コース：宇宙化学研究室

###### ○研究課題

- ① 核・放射化学的手法を用いた宇宙物質の研究
- ② 重元素と原子核反応の放射化学的研究

###### ○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や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．

また，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．

以下に 24 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ダイオジェナイト隕石の研究

ダイオジェナイトは，HED 隕石を構成するひとつのグループであり，その母天体は小惑星 4Vesta と考えられている．ダイオジェナイトの主要構成鉱物は，斜方輝石であり，副構成鉱物としてカンラン石，斜長石やクロマイトを含んでいる．また，いくつかのダイオジェナイトは，隕石の衝突により混入した外来物質を含んでいる．この外来物質は，親鉄性元素を多く含み，隕石の衝突の影響を受けたダイオジェナイトから元の情報を引き出すことは困難である．本研究では，4Vesta の形成過程を解明するために隕石衝突の影響が少ない非角礫化ダイオジェナイトの化学組成を放射化分析法により求めた．

試料は南極大陸で発見された Yamato (Y) 002875, Y 74013 と Y 74097 の 3 つの非角礫化ダイオジェ

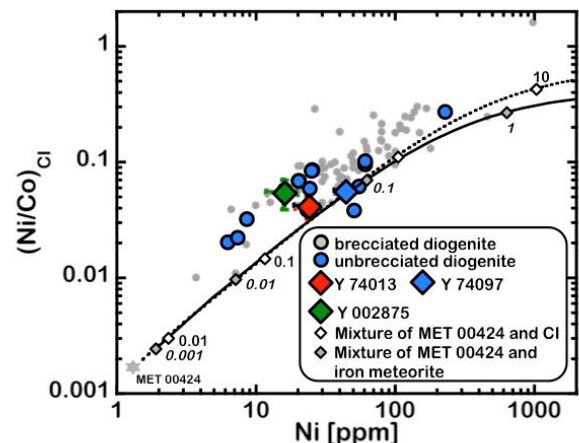


図1. ダイオジェナイトのNi含有量と(Ni/Co)<sub>Cl</sub>比の関係．括弧のあとの<sub>Cl</sub>はCIコンドライトの値に対する規格値であることを示す．図中の実線，破線はそれぞれMET 00424と鉄隕石，コンドライトの混合線に対応する．

ナイトである。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 20 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 3 個の非角礫化ダイオジェナイトを他のダイオジェナイトと比べるために、Ni 濃度に対する CI コンドライトで規格化した Ni/Co 比をプロットした(図 1)。図 1 から明らかなように角礫化ダイオジェナイトと非角礫化ダイオジェナイトの Ni 含有量と  $(\text{Ni}/\text{Co})_{\text{CI}}$  比に明確な違いが見られない。また、ダイオジェナイト間で、Ni 含有量が減るに従い、 $(\text{Ni}/\text{Co})_{\text{CI}}$  比も低くなっていることがわかる。この傾向を説明するために、始原的ダイオジェナイトと Ni と  $(\text{Ni}/\text{Co})_{\text{CI}}$  比の高い外来物質の混合を考えた。図 1 より、MET 00424 の Ni 含有量と  $(\text{Ni}/\text{Co})_{\text{CI}}$  比がダイオジェナイト間でもっとも低いので、この隕石を始原的なダイオジェナイトと仮定した。MET 00424 のような Ni 含有量が低い成分を端成分とし、Ni 含有量に富む端成分をコンドライトあるいは鉄隕石と考えた。結果を図 1 に示した。図 1 から、ダイオジェナイトの Ni 含有量と  $(\text{Ni}/\text{Co})_{\text{CI}}$  比は、コンドライトあるいは鉄隕石の混入によって説明することができる。非角礫化ダイオジェナイトも、外来物質の混入の影響を受けていることがわかり、この混入は非角礫化ダイオジェナイトが結晶化する前に起こったと考えられる。

### 無担体放射性トレーサーを用いたモリブデンとタングステンの化学的挙動の研究

104 番元素 Rf 以降の超重元素では、軌道電子の相対論効果が顕著に表れ、同族の元素とは異なる化学的性質となる可能性が指摘されている。そのため、実際に超重元素とその同族元素の化学的性質がどの程度異なり、また、似ているのかを明らかにする実験が進められている。超重元素は非常に短い半減期を持ち、核反応における生成率も大変低い。よって、原子 1 個単位を対象にした実験を迅速に行う必要がある。こうした超重元素を対象にした実験を効率よく行うためには、前もって同族元素の無担体の放射性トレーサーを用いた実験を行うことで、化学実験条件をあらかじめ決めておく必要がある。そこで  $^{106}\text{Sg}$  の化学研究に向けて放射性無担トレーサーを用いて同族元素である W と Mo の化学的挙動を調べた。

理化学研究所の AVF サイクロトロンで加速した陽子を Ta 箔と Nb 箔に照射して、 $^{181}\text{W}$  と  $^{93\text{m}}\text{Mo}$  を合成し、これらの無担体溶液を調製した。これらを用いて、陰イオン交換樹脂(MCI GEL CA08Y および DOWEX 1X8)ならびに固相抽出剤(TSK-8HQ)との分配係数( $K_d$ )を調べるバッチ実験を行った。塩酸系での陰イオン交換の  $K_d$  は Kronenberg ら(2004)の報告値と似た傾向が得られた。しかし、Kronenberg らの報告では、W の  $K_d$  値の最小値は 2 mol/L であったが、我々は 1 mol/L の時に最小値となり、これは Mo の場合と一致した。分配係数の勾配は、1 mol/L を境に異なることから、濃度範囲によって異なった化学種の形成が進んでいると考えられる。TSK-8HQ は、最近、地球化学分野で試料からの W や Mo の分離のために利用されている。市販されていないため、合成して使用したが、再現性の良いデータが得られなかった。今後、合成法も含めさらなる検討が必要である。

○博士論文・修士論文、卒業研究

【博士論文】

(1) 日高義浩: 化学組成から見た始原的エコンドライト母天体における部分熔融過程 (英文)

【修士論文】

(1) 和田彩佳: 無担体放射性トレーサーを用いたモリブデンとタングステンの化学的挙動の研究

【卒業研究】

(1) 田中景:  $k_0$  標準化中性子放射化分析法の京大原子炉への適用と  $k_0$ -IAEA ソフトウェアの評価

(2) 田中義久: 鉄隕石中の極微量 Mn の中性子放射化分析-京大原子炉での試み-

## 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

生物化学は生命現象を化学的に研究する生物学と化学の融合研究領域であり、生物を成り立たせている物質とそれが担う化学反応のしくみ、そしてそれぞれの物質や反応の生命システムの中でもつ役割を究明することを目的とする。我々の研究室では、生体を構成するタンパク質群のダイナミクスとそれらが担う生体反応を分子レベルで解明するために、遺伝学手法から質量分析手法に至る幅広いテクニックを駆使して研究を進めている。RI の利用として、非密封  $RI^{32}P$  による DNA 標識や密封  $\gamma$  線減による細胞照射実験を実施した。

研究室では、以下の2点のプロジェクトを主に手がけている。

(i) 遺伝情報を格納する「染色体」の恒常性維持機構の解明に挑戦している。染色体の異常は細胞老化やガン化に関わり、その恒常性維持機構の解明は、高齢化の進む今日にあって集中的な研究を必要とされる研究分野の一つである。染色体は、遺伝情報が書き込まれている DNA と呼ばれる物質と、ヒストンタンパク質がつくるヌクレオソームを最小単位として形成される「クロマチン」からできている。クロマチンは、遺伝情報を読み出したり、傷ついた DNA を直すような DNA に直接作用する化学反応を行う際には、DNA がむき出すように構造変化する必要がある。このような反応はクロマチンリモデリングと呼ばれている。我々は、クロマチンの制御機構や傷ついた DNA を修復する機構の基礎科学的解明を行い、新しい抗がん治療法に資する化学物質（治療薬品シーズ化合物）の開発などの、技術応用を目指す。

(ii) 「プロテオーム」を包括的に解析することで、細胞の基本的な働きを支える情報ネットワーク

を解明する研究に挑戦している。生物の中で起きている様々な現象は、「生体のマイクロマシン」であるタンパク質分子の集合体＝「プロテオーム」が制御している。その構成と相互作用のダイナミクスを解析するために、我々の研究室では、最新の質量分析法と情報処理技術を駆使したタンパク質解析技術を開発している。また、この技術を基礎にして、最近特に注目されている機能性 RNA とタンパク質の相互作用を解析する「リボヌクレオプロテオーム」研究のための先端技術の開発も進めている。これらの方法と生化学や分子生物学、細胞生物学の方法を組み合わせることで、細胞の基本的な働きを「分子の言葉」で理解することを目標としている。

○博士論文・修士論文、卒業研究

【修士論文】

- (1) 加賀 裕之：CENP-A のセントロメア領域への組み込み機構の解析
- (2) 竹内 藍子：新規 Box H/ACA 型 snoRNA の構造と機能の解析

【卒業研究】

- (1) 浅田 隆大：ノンコーディング RNA 転写に共役するクロマチン構造変化

### 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

#### メスバウアー分光法を用いた導電性バナジン酸塩ガラスのキャラクタリゼーション

バナジン酸塩ガラスは  $10^{-7} \sim 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$  程度の導電率を持つ半導体ガラスとして知られており、二次電池の正極材などへの応用が期待されている。既往の研究により  $20\text{BaO} \cdot 70\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{mol}\%)$  ガラスを  $500^\circ\text{C}$  で 1000 分間熱処理すると導電率が  $1.6 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$  から  $1.1 \text{ S cm}^{-1}$  へと顕著に上昇することが確認された。しかしこれまで開発してきたバナジン酸塩ガラスの化学的耐久性は低く、ガラスライニング等化学的にシビアな環境で応用する際の障壁となっている。そこで本研究では高い導電性と化学的耐久性を併せ持つ新規バナジン酸塩ガラスの開発を目的として  $20\text{R}_2\text{O} \cdot x\text{WO}_3 \cdot (70-x)\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{RFWV}, \text{R} = \text{Na}, \text{K})$  ガラスを作製し、構造と物性の相関を明らかにした。図 1 は NFWV ガラス熱処理前後のメスバウアースペクトルである。全ての組成で鉄が 3 価の四面体配位であることを示す  $0.40 \text{ mms}^{-1}$  前後の異性体シフト(I.S.)をもつ常磁性ダブルレットが一組観測された。四極分裂(Q.S.)は  $\text{WO}_3$  濃度の上昇に伴い増加し 50 mol%では熱処理により Q.S.が 0.82 から  $0.92 \text{ mms}^{-1}$  となった。同様の

傾向は KFWV ガラスでも見られた。RFWV ガラス熱処理前後での導電率測定の結果、 $\text{WO}_3$  濃度 20 mol% までは熱処理前後で導電率の顕著な上昇が見られた。また、 $\text{WO}_3$  を加えることにより耐酸性も向上したことから、高い導電性と耐酸性を有するガラスの作製が可能であることがわかった。

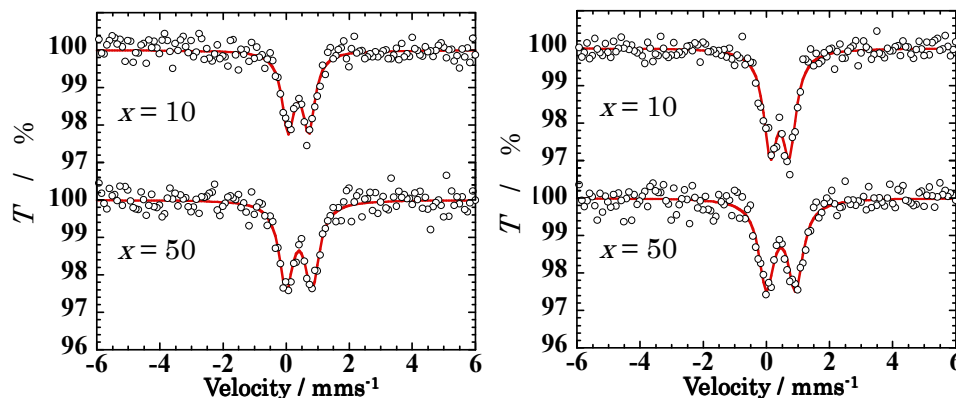


図 1 NFWV ガラスの FeMS(左：熱処理前, 右：熱処理

## ② 金属フラーレンの放射化学的研究

### ルイス酸による金属内包フラーレン分離機構の研究

近年、我々のグループは金属内包フラーレン(EMF)をルイス酸を用いることによって短時間で分離精製する手法を報告した。一方で、この分離を可能とする反応気候についてはまだ未解明な部分が多く、本研究では  $\text{AlCl}_3$  を用いてルイス酸による EMF の分離機構を明らかにすることを目的とした。放射性トレーサー  $^{141}\text{Ce}$  を用いて金属フラーレンの分離効率を調べたところ、クロロベンゼン溶液 ( $\text{AlCl}_3/\text{CB}$ ) をフラーレン粗抽出物に作用させた場合にも固体状  $\text{AlCl}_3$  と同程度の分離効率となることが分かった。また、分離した  $\text{La}@\text{C}_{82}$  に  $\text{AlCl}_3/\text{CB}$  を作用させた結果、図 1 に示したとおり  $\text{La}@\text{C}_{82}$  に特徴的な 1000 nm、1400 nm の吸収ピークが消失し、新たに  $\text{La}@\text{C}_{82}^+$  に由来する 1300 nm のピークが  $\text{AlCl}_3/\text{CB}$  添加後 5 分から確認できた。以上の結果より、EMF の酸化は  $\text{TiCl}_4$  などを用いた場合と同様に非常に早い段階から行われていることが明らかとなった。

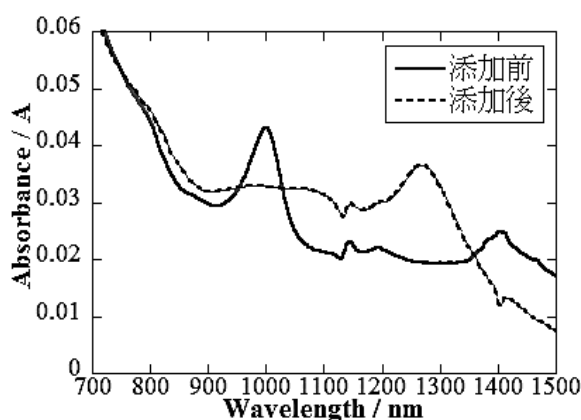


図 1. ルイス酸添加前後の UV/vis/NIR 吸収スペクトル

### カルボキシ金属内包フラーレンの合成法の改良

水溶性金属内包フラーレンの一種であるカルボキシル基を有する金属フラーレン (カルボキシ

EMF) について短時間にて合成を行う手法を確立した。従来の還流法ではカルボキシ EMF の合成に 48 時間かかるため、本研究では、マイクロウェーブオーブンをを用いることによってカルボキシ EMF を約 5 分という短時間で合成に成功した。放射性トレーサー<sup>140</sup>La を用いて、本手法で合成したカルボキシ EMF と従来法で合成したものをゲルろ過クロマトグラフィーによって比較したところ、生成するカルボキシ EMF の分子量分布は非常に類似していることが明らかとなった。

#### <sup>14</sup>C 標識をおこなった C<sub>60</sub> の合成研究

フラーレン(C<sub>60</sub>)やその誘導体は化粧品や医薬品の有効成分として近年非常に注目されており、生体内での詳細な挙動を調べる必要がある。そこで本研究では <sup>14</sup>C 標識された C<sub>60</sub> を、従来よりも効率的に合成することを目的とした研究開発を行った。従来よりも低密度の多孔質炭素棒を用い、焼結条件などを見直すことで合成した <sup>14</sup>C 標識 C<sub>60</sub> の比放射能はこれまでに報告されている比放射能の 2 倍程度となる約 25 mCi/mg となった。

○博士論文・修士論文、卒業研究

##### 【修士論文】

- (1) 岩沼 準：鉄イオンを含むケイ酸塩ガラスの有機物分解効果と構造の相関
- (2) 竹内 絵里菜：核医学応用を目指したカルボキシ金属内包フラーレンの合成に関する研究
- (3) 増田 一瞳：メスバウアー分光法を用いた導電性バナジン酸塩ガラスのキャラクタリゼーション

##### 【卒業研究】

- (1) 高橋 佑輔：可視光応答型光触媒効果を有するケイ酸鉄ガラスの開発と構造解析
- (2) 只井 智浩：<sup>14</sup>C 標識をおこなった C<sub>60</sub> の合成研究
- (3) 千葉 和喜：ルイス酸による金属内包フラーレン分離機構の研究
- (4) 松田 弘賢：タングステンを置換したバナジン酸塩ガラスの局所構造と物性

## 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。神経細胞の分化やシナプス活動を制御するとともに、神経変性疾患に関わることも知られている。以前、当研究室ではハンチントン病の原因タンパクであるハンチンチンの凝集を Cdk 5 が抑えることを報告した。今回は、同様なポリグルタミン病である脊髄小脳失調症 2 型



(Spinocerebellar ataxia type 2: SCA2)に注目した。SCA2の原因タンパク質は、ATXN2である。ATXN2のN末領域にはポリグルタミン鎖(polyQ)が存在し、グルタミン数が32個を超えると病態(脊髄小脳失調症2型)を発症することが知られている。ATXN2の機能としては、RNA代謝やゴルジ体での輸送に関与することが示唆されているが明確にはなっていない。ATXN2のアミノ酸配列を調べてみたところ、Cdk5のリン酸化コンセンサスである(S/T)P配列が46ヶ所もあり、そのうち2ヶ所は(S/T)PX(K/R)配列だった。未だCdk5によるリン酸化の報告はないが、リン酸化されている可能性が非常に高いと考え、リン酸化を検討した。

ATXN2は1312アミノ酸からなる大きなタンパク質である。ATXN2を用いてCdk5によるリン酸化を解析した(図1)。リン酸化に伴う移動度変化とタンパク量の減少が観察された。Cdk5によるリン酸化部位解析のために、ATXN2の全長を三分割し、N末側507アミノ酸(NTF)、中央の398アミノ酸(MF)、C末側407アミノ酸(CTF)を作成した。各断片には、8, 21, 17個の(S/T)P配列がある。COS-7細胞に各断片をCdk5とそのアクチベーターであるp25と共に発現させ、リン酸化を検討した(図2)。その結果、NTFとMFにおいてリン酸化による上方へのバンドシフトが確認された。

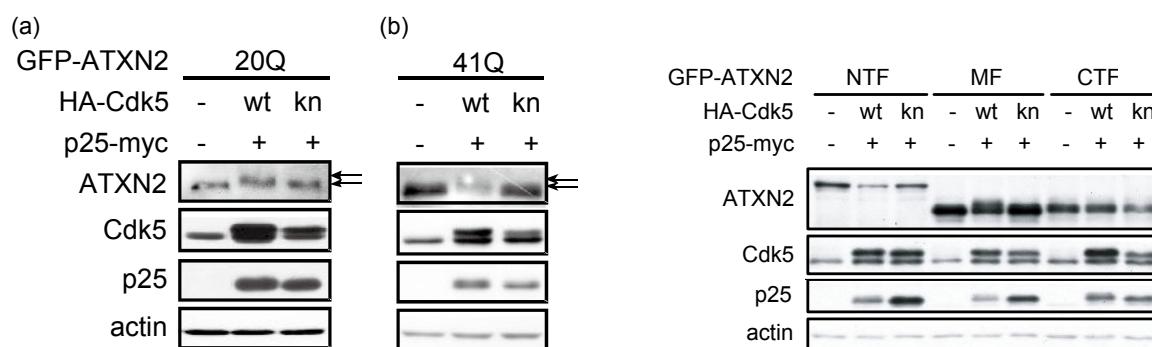


図1 (左) ATXN2の20Qと41QのCdk5によるリン酸化。ATXN2をCOS-7細胞にCdk5-p25と共に共発現させ、リン酸化に伴う移動度変化を調べた。上からATXN2、Cdk5、p25、そして、Actin。(a)は20Qの正常ATXN2、(b)は41Qの異常ポリQ-ATXN2。KnはCdk5の不活性型。

図2 (右) ATXN2のNTF、MF、CTFのCdk5によるリン酸化。NTF、MF、CTFをCdk5と一緒にCOS-7細胞に発現させ、リン酸化を移動度変化で観察した。上からATXN2、Cdk5、p25、そして、Actinのプロット。

ATXN2はCdk5-p25と共発現させた際、発現量が減少していた。プロテアソーム阻害剤のMG132処理で発現量の減少が抑えられることから、ATXN2はリン酸化を受けて分解誘導されていることが示唆された。NTF、MFもCdk5-p25との発現で分解がみられ、Ser132あるいはThr580の非リン酸化型では抑制されていた。本研究により、ATXN2がCdk5-p25によってリン酸化され、分解誘導を受けている可能性が示された。この結果はCdk5によるリン酸化が、変異ATXN2を減少させて脊髄小脳失調症2型の発症を抑える治療法につながることを示唆している。

○博士論文・修士論文、卒業研究

【博士論文】

(1) 木村 妙子: アルツハイマー病 Tau の異常リン酸化における脱リン酸化の役割について

【修士論文】

(1) 田邊 和也: Cdk5 による Drebrin のリン酸化とその機能解析

(2) 山崎 麗奈: 脊髄小脳失調症 2 型原因タンパク質 Ataxin-2 の生理機能解析

## 5. 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)ゼニゴケの青色光による葉緑体光定位運動の機構解析(2)ゼニゴケの赤色光による無指向的な葉緑体光定位運動時のアクチンフィラメントの変化(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)フィトクロム 3 の細胞内における局在部位の解明(6)シダ植物固有の光受容体フィトクロム 3 (PHY3) の機能解析(7)ホウライシダ EST データベース AcEST の更新

## 6. 生命科学コース：微生物分子機能研究室

○研究課題

光合成細菌のエネルギー代謝に関する研究

○研究概要

多様な光合成細菌を材料にして、光合成を初めとするエネルギー代謝の仕組みや電子伝達反応の分子機構を研究している。

紅色光合成細菌で酸素呼吸能を持つものでは、好気条件下で光合成器官の合成が抑制される。現在知られている制御機構では、酸化還元状態を検知して機能する転写因子 PpsR が好気条件下で光合成遺伝子に対するリプレッサーとして機能することで制御を行っている。PpsR は紅色光合成細菌で広く保存されているが、その研究は *Rhodobacter* 属を中心としたアルファプロテオバクテリアに属する紅色光合成細菌でのみ

行われている。そこで、アルファプロテオバクテリアとは系統的に離れたベータプロテオバクテリアに属する *Rubrivivax gelatinosus* の PpsR について遺伝子欠損株の解析とプロモータ領域への結合様式および結合強度の解析を行うことで、系統的に離れた種間で保存されている機構と種特異的な機構を調べた。ppsR 遺伝子欠損株の解析において、好気培養した *Rvi. gelatinosus* の細胞内膜の吸収スペクトルの解析から、野生株がほとんど光合成器官を合成していないのに対し、欠損株では光合成培養した時と同レベルの合成量を示した。これより、PpsR はやはり好気条件下で光合成遺伝子に対するリプレッサーであることが示唆された。また、2 種類の光合成遺伝子 (*pucB*, *crtI*) プロモータ領域への結合領域をフットプリント分析法で解析したところ、既知の PpsR と同様の結合様式を示した。一方、ゲルシフト分析法によるプロモータ領域への結合強度の解析において、*pucB*, *crtI* プロモータ領域に対する結合強度を酸化条件下と還元条件下で比較したところ、*pucB* プロモータに対しては酸化条件下の方が結合強度は有意に大きかった。しかし、*crtI* プロモータに対しては有意差がなかった。*Rhodobacter* 属の PpsR は *crt*, *puc* プロモータに対して、酸化条件下の方が結合強度は有意に大きい。つまり、*Rvi. gelatinosus* の場合、PpsR が酸化還元による光合成遺伝子の転写調節に関わっている事は同じだが、PpsR の酸化還元を検知した結合能力はプロモータによって異なると考えられる。これらの結果から、PpsR の作用様式には種特異性が存在することが考えられた。光合成能が水平伝播によって獲得されたためにこの種特異性が生じたと考えられる。

放射性物質による標識実験を利用して、これら遺伝子の調節作用を観察することを計画したが、本年度は非放射性物質を用いた実験に留まった。

## 7. 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

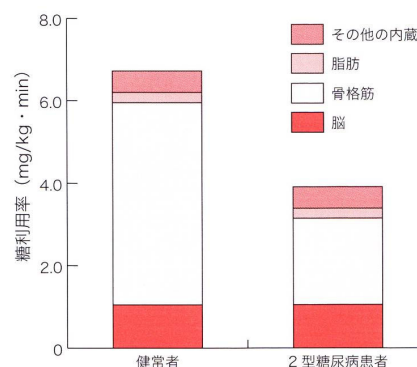
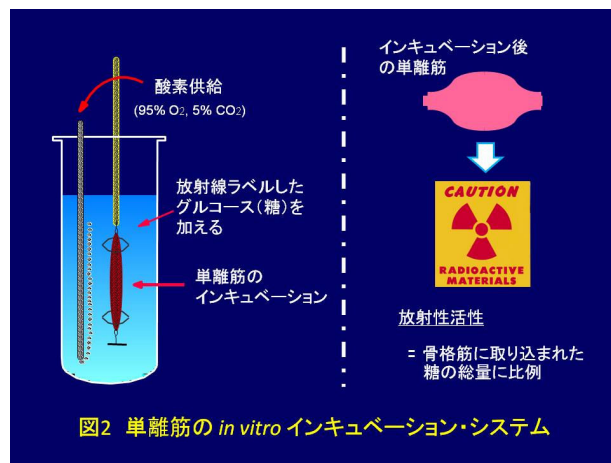


図1 各臓器別の糖利用率 ~筋の糖利用が低下が糖尿病に直結~

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24年度は、1) 走運動による筋グリコーゲンの増加に関わる細胞内情報伝達機構の解明、2) 走運動によって膵臓β細胞からのインスリン分泌能が亢進することの発見、3) 培養骨格筋細胞を用いた新規 *in vitro* 筋収縮モデルの構築に成功した。



○博士論文・修士論文、卒業研究

【修士論文】

- (1) 武藤 敬正：骨格筋から分泌されるタンパク質（マイオカイン）の探索
- (2) 荻野 慎也：筋サテライト細胞の初代培養による骨格筋細胞の *in vitro* の実験系の確立
- (3) 山田 健一郎：ショウジョウバエを用いたマイオカインの生理機能の重要性評価

【卒業研究】

- (1) 伊藤 美由紀：培養骨格筋細胞を用いた運動トレーニング様収縮モデルの検討
- (2) 片倉 健悟：ショウジョウバエを用いたマイオカインの骨格筋特異ノックダウンによる生理機能スクリーニング
- (3) 丸尾 佳希子：骨格筋への糖取り込みを測定するための *in vitro* システム

## 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 都市教養学部理工学系

### 1. 物理学コース：原子物理実験研究室

#### ○研究課題

高エネルギー加速器を用いた原子物理実験

#### ○研究概要

単結晶中を通過する高速イオンは、結晶周期ポテンシャルを振動電場として感じる。この振動数が入射イオンの原子準位エネルギー差と一致するとき、共鳴的な励起が期待される（この現象はオコロコフ効果もしくはコヒーレント共鳴励起（RCE）と呼ばれている）。本年度も HIMAC（放射線医学総合研究所重イオン加速器）において供給される核子あたり約 400 MeV の多価重イオンを薄膜単結晶標的に通過させ、入射イオン方向に対する結晶の角度を走査しながら、出射イオンの電荷分布、脱励起 X 線を観測することによって X 線領域の原子遷移制御を目的として実験研究を引き続いて行った。

(1) Ge 単結晶薄膜標的:  $460 \sim \text{MeV/u}$  H-like  $\text{Fe}^{25+}$   $1s \rightarrow 2p_{1/2}, 2p_{3/2}$ :

従来、標的結晶として Si 単結晶薄膜のみを採用してきたが、今年度初めて厚さ  $0.8 \mu\text{m}$ 、有効径 10 mm の Ge 単結晶薄膜を使った RCE に挑戦した。X 線回折におけるラウエスポットを確認することによって結晶性を確認し、さらにアニーリングを施した。 $460 \text{ MeV/u}$  の Fe を実際に使用して面チャネリングに対するチャネリングプロファイルを測定したところ、従来の Si 結晶と比較して一桁ほど幅広の角度分布が観測された。これはビーム径の大きさの数 mm に及ぶたわみ構造を反映したものであり、全体としての結晶の質としてはあまり高くないことが判明した。

しかしながら、通過イオンの荷電分布によって、Si 結晶の場合と比較して同程度の共鳴深さの 3 次元コヒーレント共鳴励起（3D-RCE）を明瞭に測定することに成功した。一方で、X 線収量の変化においては、共鳴条件下での収量増加は、非共鳴条件に比べ 10%程度と小さかった。これは Ge 結晶では非共鳴条件下での励起断面積が大きいことを反映している。なお、2 次元コヒーレント共鳴励起（2D-RCE）では、Ge のつくる結晶静電場によって DC シュタルク効果を受け、共鳴幅が大きく増大した。このように、Si 標的に比べ、様々な点で異なる挙動が観測された。

(2) 水素様イオンに対する高励起状態への共鳴励起:  $390 \text{ MeV/u}$  H-like  $\text{Ar}^{17+}$   $1s \rightarrow n = 3 - 5$ :

水素様（1 個の束縛電子をもつ）重イオンの共鳴励起によって生成される高励起状態、すなわち  $n = 3 - 5$  の状態の直接励起による生成に挑戦した。通過イオンの荷電分布では、 $n = 2 - 4$  の場合共鳴ピークの観測に成功し、 $n = 5$  においても明瞭ではないものの対応する位置に構造を観測した。さらに  $n = 2 - 4$  の共鳴ピーク位置で、X 線エネルギースペクトルを観測した。 $n = 3$  の場合には、Lyman- $\beta$  線の増大のみならず、 $n = 3 \rightarrow 2$  への脱励起に伴う Lyman- $\alpha$  線の増大を観測した。同様に、 $n = 4$  の励起では Lyman- $\gamma$  線よりむしろ、Lyman- $\alpha$ 、 $\beta$  の両線の増大を観測した。

(3) 水素様イオンに対する Ladder 型 2 重共鳴:  $455 \text{ MeV/u}$  H-like  $\text{Ar}^{17+}$   $1s \rightarrow n = 2 \rightarrow n = 3 - 5$ :

水素様（1 個の束縛電子をもつ）重イオンの 2 重共鳴励起によって生成される高励起状態の生成に挑戦した。すなわち  $n = 3$  励起では、 $n = 1 \rightarrow 2$ 、 $n = 2 \rightarrow 3$  の両条件を満たす条件下で、 $n = 1 \rightarrow$

2 → 3 の Ladder 型 2 重共鳴を起こさせた。注意すべきはこの条件下では結晶電場方向のベクトル合成により  $n = 1 \rightarrow 3$  も同時に見たされることである。それぞれ 2 光子遷移, 1 光子遷移に対応して双極子選択則が適応されるが, 実験的には 3s, 3p, 3d がエネルギー的に近いため区別して観測されない。2 重共鳴条件に加えて,  $n = 1 \rightarrow 2$ ,  $n = 1 \rightarrow 3$  それぞれの 1 重共鳴条件, および非共鳴条件下で, 通過イオンの荷電分布および X 線エネルギースペクトルを観測した。2 重共鳴条件下で, Lyman- $\alpha$  線が 1 重共鳴条件下よりむしろ減少しており, 階段上に  $n = 3$  への 2 重励起が実際に起こったことを確認した。 $n = 1 \rightarrow 2 \rightarrow 4$ ,  $n = 1 \rightarrow 2 \rightarrow 5$  の 2 重共鳴条件に対しても同様の傾向を示した。

## 2. 物理学コース：粒子ビーム物性研究室

### ○研究課題

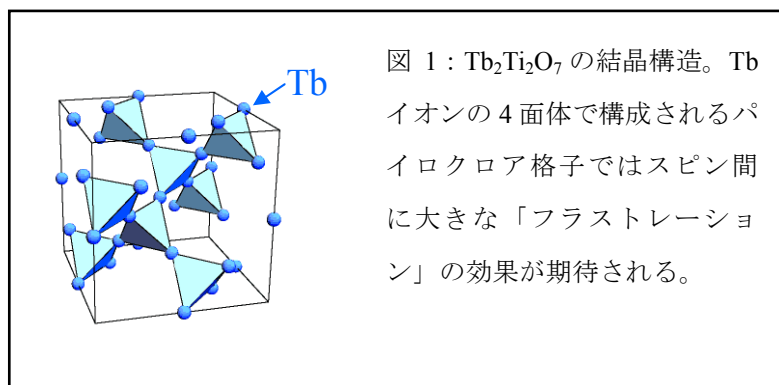
中性子線・X線を用いた物性研究

### ○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。

### ○ $Tb_{2+x}Ti_{2-x}O_{7+y}$ の長距離秩序とスピン液体状態

$Tb_2Ti_2O_7$  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。

我々は、 $Tb_2Ti_2O_7$  の基底状態について実験的に理解する糸口を見出すべく、以前から問題が多いと言われていたサンプルを純良化すること、そして性質を制御する方向性で研究を進めている。具体的には、単結晶よりも簡単にサンプルの化学量論比をコントロールすることが可能な多結晶の  $Tb_{2+x}Ti_{2-x}O_{7+y}$  を合成して高分解能中性子非弾性散乱実験を ILL で、中性子弾性散乱実験を ORNL と NIST で行った。H24 年度は、特に x を様々に変化させた試料について集中的に実験を行った。試料の評価は実験室に備わっている X 線回折装置を使い、比熱、磁化率などの基本物性からも評価した。



図2に相転移を示すサンプル(A:  $x = +0.005$ ,  $T_c \sim 0.5\text{K}$ )と示さないサンプル(B:  $x = -0.005$ )の典型的なエネルギースペクトルを示す。両者共に、弾性散乱成分と非弾性散乱成分からなるスペクトルを示し、量子揺らぎが支配する基底状態であることが分かる。特に、サンプルAは  $T_c$  の前後で大きいスペクトル変化を示し、高温相における準弾性散乱的なスペクトル形状が、低温相において  $0.1\text{meV}$  ( $\sim 1\text{K}$ ) にピークを持ちかつ分解能より広がった非弾性的なスペクトルに変わることが分かった [1]。これらの結果は、 $x$  の微小変化が制御パラメーターとして、スピン液体状態と未知の秩序パラメーターを持つ秩序状態を制御するものであることを示唆している。

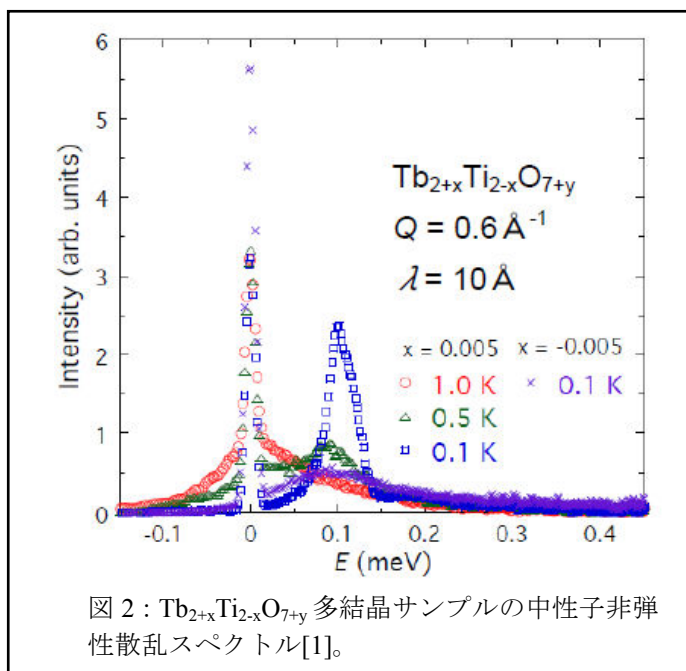


図2:  $\text{Tb}_{2+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_{7+y}$  多結晶サンプルの中性子非弾性散乱スペクトル[1]。

この未知の秩序状態が何なのかという問題について結論を出すには定量的な解析を待つ必要があるが、その起源には現在2つの可能性が起源として考えられる。ひとつは、協力的ヤーン・テラー効果により構造相転移が起こり、それに伴って結晶場の基底状態が変化した可能性ある。もうひとつは、non-Kramers magnetic doubletsを持つ  $\text{Tb}^{3+}$  等の間に働く超交換相互作用により磁気秩序ではなく4極子秩序が起こる可能性である。これらの結果は、いわゆるスピン液体と言われてきた  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  の基底状態が単にスピンの自由だけでなく4極子自由度や結晶構造の揺らぎも伴った量子状態になっていると考えることができるため、大変興味深い。

今後の目標は、上記2つの可能性を実験的に解明することである。現在、化学量論比を制御した単結晶の作成を試みているので、その単結晶を用いて中性子散乱実験・X線回折実験を行い、 $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  の気体状態の謎を解き明かしたいと考えている。

### 3. 物理学コース：高エネルギー実験研究室

#### ○研究課題

- 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
- ③ 誘電率の放射線照射効果に関する研究

#### ○研究概要

未だ検証されていない $\alpha 8$ 乗の高次 QED 過程であるポジトロニウムの5光子稀崩壊現象のデータ取得を続け、現在までに得られた1473日分のデータを解析した。検出器の検出効率をシミュレーションから求めて QED の予測事象数と比較した結果、QED 予測より多数の5光子崩壊事象が検出された可能

性が示された

高エネルギー加速器研究機構で2011年度から始まった super-KEKB 加速器の建設は2015年の運転開始に向けて順調に進んでおり、Belle 検出器の upgrade 版である Belle-II 検出器の建設も2016年度中のデータ収集開始にむけて順調に進んでいる。

当研究室ではエアロゲルを輻射体としたリングイメージチェレンコフ検出器 (A-RICH) の開発を進めている。

J-PARC 加速器で大強度のミューオン型ニュートリノビームを生成して打ち出し、295km 離れた岐阜県飛騨市にある大型水チェレンコフ検出器スーパーカミオカンデにおいて打ち出されたニュートリノを観測する実験を行なっている。本実験では、約 1GeV のエネルギーを持つミューオン型ニュートリノが295km の飛行後に電子ニュートリノへの変化する事象を観測する。2012 年夏の段階でニュートリノ変換事象候補を 11 事象捉えた。

フランスの Chooz 原子炉からのニュートリノを使用したニュートリノ混合角測定実験 Double Chooz 実験では2011年度から測定を開始し2012年6月には、ニュートリノ混合角  $\theta_{13}$  の測定精度を高めた結果を発表した。

宇宙から飛来する超高エネルギーニュートリノの検出器法として、岩塩鉱や南極氷床中でのニュートリノ反応シャワーを電波反射によって捉える方法を研究している。原研高崎での電子ビームを使った電波反射測定実験により、電波反射効果は媒質中の温度上昇に伴う誘電率の上昇による位相変化が原因であることを明らかとした。

○博士論文・修士論文、卒業研究

【博士論文】

- (1) 佐藤 文孝： Double Chooz 実験における原子炉ニュートリノを用いたニュートリノ混合角  $\theta_{13}$  の測定

【修士論文】

- (1) 谷川 孝浩：超高エネルギーニュートリノ検出器のための電子ビーム照射による岩塩と氷における電波反射の研究
- (2) 坂下 嘉徳：Belle II 実験のエンドキャップ粒子識別装置用光検出器とその信号読み出しシステムの開発
- (3) 松本 浩平：ニュートリノ混合角  $\theta_{13}$  の精密測定化に向けた Double Chooz 実験におけるエネルギー再構成手法



## 4. 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

希土類イオンを包み込むカゴ状構造を結晶内に持つ物質系を主要な対象として、新奇物性の探索と、そこに見出された興味深い現象の発現機構の解明を目指した研究を進めた。カゴ状構造を持つ化合物として、充填スクッテルダイト  $RT_4X_{12}$  (R:希土類、T:遷移金属、X:15 族元素)、 $RT_2Al_{20}$ 、 $RAu_3Al_7$ 、 $R_6T_4Al_3$  などに着目した。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) $RAu_3Al_7$ (R:希土類) 系

$YbAu_3Al_7$  の単結晶を育成し、各種物性の異方性を初めて測定した。100 K 以上で帯磁率が顕著な上昇を示す高い近藤温度を持つ系であることが確認された。電子比熱係数(=17 mJ/mol.K<sup>2</sup>)や、電気抵抗の T<sup>2</sup> 依存性係数を測定したところ、典型的な高い近藤温度をもつ  $YbAl_2$  に近いことがわかった。

#### 2) $SmTr_4As_{12}$ (Tr:Fe, Ru, Os) 系

これまで、Sm 系充填スクッテルダイトでは、非フェルミ液体異常を示す  $SmFe_4P_{12}$ 、金属非金属転移を示す  $SmRu_4P_{12}$ 、磁場に鈍感な重い電子物質  $SmOs_4Sb_{12}$  など興味深い振舞を示すものが多く、精力的な研究が進められてきたが、As 系については試料作成の困難さゆえに、 $SmFe_4As_{12}$  について多結晶を用いた報告があるのみである。我々は高圧フラックス法を用い、最適温度条件を絞り込むことにより  $SmOs_4As_{12}$  単結晶育成に初めて成功した(この物質は高湿度下で腐食され易く、試料の保管は真空封入することが重要である)。電気抵抗は室温から金属的に減少するが、~25 K に極小を示したのち近藤効果を示唆する -logT で増加する。帯磁率の温度依存性は室温から  $Sm^{3+}$  として振舞い、4.7 K で強磁性的転移を示す。2 K の磁化曲線はヒステリシスを示し、磁化は顕著な異方性を示す。近藤効果と強磁性が拮抗する興味深い物質であることが分かった。

#### 3) $PeFe_4P_{12}$ の磁場[111]方位で見出された新たな高磁場秩序相

$PeFe_4P_{12}$  は Pr 系において初めて重い電子状態が見出された金属間化合物である。昨年度に引き続き、磁場を[111]方向に印加した場合に現れる顕著な非フェルミ液体状態と、複数の特異な秩序相(B 相およびその高磁場側に我々が昨年度見出した C 相)の電子輸送特性を調べた(物質材料研究機構の宇治グループとの共同研究)。明らかとなった磁場-温度相図を図 1 に示す。B 相と C 相の相境界(約 17T)には、電気抵抗にヒステリシスが現れ、1 次相転移により両者が入れ代わっていることがわかる。この振る舞いは、両者が異なる秩序変数を持つことの証拠である。極低温高磁場中で、この系は複数の互いに競合する内部自由度を持って

おり、それぞれが B 相と C 相で秩序化したものと考えられる。結晶場準位構造を含めて、この系には未解決の問題が残っているが、今回得た知見が、解明の糸口を与えることが期待される。

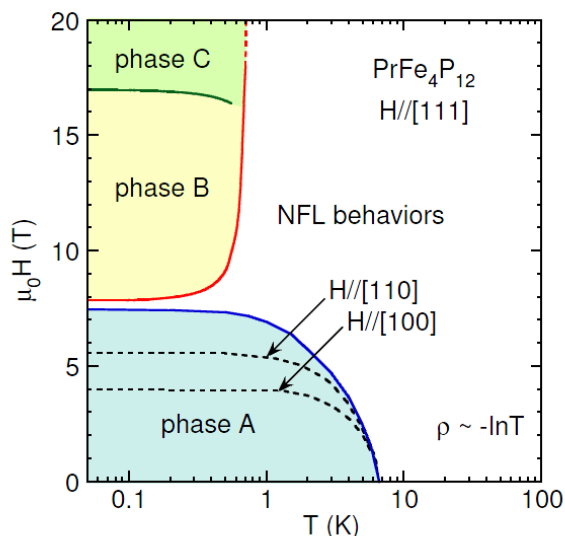


図 1: 磁場を [111] 方向に印加した  $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$  の磁場-温度相図。B 相の高磁場側に、新たな C 相が存在していることを発見した。

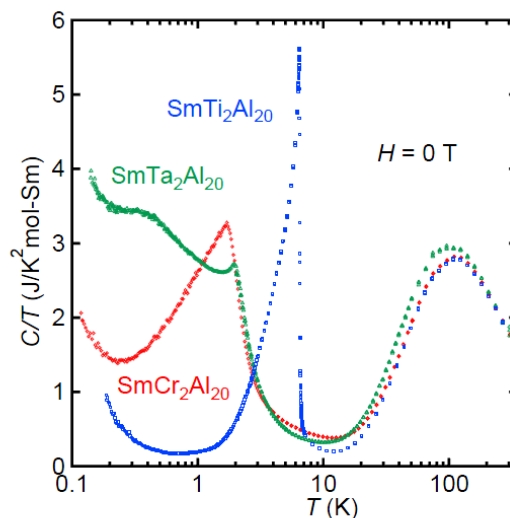


図 2:  $\text{SmTr}_2\text{Al}_{20}$  系の比熱の温度依存。磁場に鈍感な相転移や、転移温度以下での磁場に鈍感な重い電子状態が、本系に共通して見られることがわかった。

#### 4) 近藤ヘリカル磁性体 $\text{YbNi}_3\text{Al}_9$ の 2 次元強磁性層中に形成された重い電子状態

$\text{YbNi}_3\text{Al}_9$  は、ハニカム構造を持つ 2 次元 Yb 層が大きな距離を離して積層した構造を持つ。名工大の大原グループに提供して頂いた単結晶試料を用いて、極低温磁場中比熱測定を行った。 $T_{\text{HM}}=3.4$  K でヘリカル磁気秩序状態へと相転移するが、 $T_{\text{HM}}$  以下の秩序相内の電子比熱係数が  $110$   $\text{mJ/mol K}^2$  の値を持つことを見出した。f 電子を持たない参照物質  $\text{LuNi}_3\text{Al}_9$  との比較から、約 20 倍もの有効質量を持った重い準粒子が、磁気秩序と共存しながら形成されていることがわかった。さらに、磁気熱量効果測定を組み合わせ磁場-温度相図を明らかにした。ヘリカル磁気構造をもたらす幾つかの磁氣的相互作用強度を分子場モデルに基づいて解析し、Yb 層間の反強磁性相互作用の強度が、Yb 層内の強磁性相互作用に比べて 2 桁小さいことを示した。これにより、Yb イオンが形成する強磁性 2 次元層が、磁氣的には互いにほぼ独立した強磁性層であることが明らかとなった。本系でもっとも重要な発見は、重い準粒子の有効質量を反映する電子比熱係数が、ヘリカル磁気秩序相の相境界で異常を示さないことである(電気抵抗率がこの相境界で 30% もの変化を示すことと比べると対照的)。この両者の相違を、ドルーデ描像に基づく 2 キャリアモデルで解析することにより、Yb 層内を運動する準粒子の有効質量が重くなっていることを明らかにした。

#### 5) 新しいカゴ状物質 $\text{Tm}_6\text{Cr}_4\text{Al}_3$ の単結晶育成と物性評価

$\text{T}_6\text{T}_4\text{Al}_3$  はピーナツ型カゴ状構造を持つ化合物である。Jeitschko グループ(独)により合成と磁化率測定の結果があるのみである。我々は、 $\text{Tm}_6\text{Cr}_4\text{Al}_3$  の単結晶育成に成功し、その基礎物性測定を行った。残留抵抗値は大きく、電子輸送の観点からの純良性は良くないが、極低温で明瞭な磁気相転移が比熱に観測され( $T_N=1.4$  K)、磁氣的観点からは問題のない単結晶試料であることがわかる。エントロピーの解析から、擬 2 重項結晶場基底状態が形成されていることがわかった。この擬 2 重項が磁気秩序の形成を担っている。ピーナツ

ツ型カゴ状構造内で2個のTmイオンが近接しており、2量体を形成している可能性がある。

## 6) 非磁性基底状態を持つPrTa<sub>2</sub>Al<sub>20</sub>における非従来型重い電子状態の起源探索

昨年までの我々の研究から、Prの結晶場基底状態の四極子自由度に起因した秩序状態および重い電子状態が実現していることが明らかになったPrTa<sub>2</sub>Al<sub>20</sub>について、単結晶を用いたH//[100], [110], [111]磁場下における極低温までの比熱を測定を行い、相転移の磁場方向依存性について測定を行った。その結果、転移温度の磁場依存性が磁場方向により異なる振る舞いを示すことを観測し、反強四極子転移を示す物質の相図との類似性を見出した。しかし、抵抗率測定に於いて、一次転移を示唆するヒステリシスが観測されたことから、磁場誘起相転移の可能性も含めて、単純な反強四極子秩序で無い可能性が考えられるため、基底状態の詳細については今後さらに研究を進めていく必要がある。また、比熱測定により、四極子秩序温度以下で重い電子状態が形成されていることを我々は見出していたが、共同研究(東工大、井澤グループ)で行った熱電能測定からも重い電子状態形成を示唆する実験結果を得た。これらの結果は、これまでほとんど例のない、磁性以外の起源による非従来型の四極子誘起の重い電子状態が本物質で発現している可能性が非常に高いことを示している。

## 7) SmT<sub>2</sub>Al<sub>20</sub>(T = Ti, V, Cr, Ta) の価数状態および、磁場に鈍感な相転移の秩序変数の探索

昨年度、SmTi<sub>2</sub>Al<sub>20</sub>が磁場に鈍感な相転移を示し、転移温度以下で磁場に鈍感な重い電子状態を形成することを報告した。今年度はTiをV, Cr, Taに置き換えた物質についても単結晶合成を行い、基礎物性測定を行った。その結果、全ての物質においてTiと同様に磁場に鈍感な相転移(転移温度は異なる)、転移温度以下での磁場に鈍感な重い電子状態を形成することを見いだした(図2に比熱の温度依存を示す)。その中でTr = Taについて、詳細に測定を行い、これまで報告されているSm化合物の中でもっとも大きな電子比熱係数を持ち、磁場に鈍感な相転移以下の0.4 K付近に異常が存在することを観測した。Smは価数揺動を示しやすい性質を持っていることを考慮すると、これらの磁場に鈍感な性質の起源にSm価数が関与している可能性が高い。この可能性を明らかにするべく、Smの価数状態をSm L<sub>3</sub>-edgeのX線吸収スペクトル測定(透過法)を行ない調べた(SPring-8 BL01B1 課題番号:2012B1538)。その結果、どの物質においても価数がほとんど温度に依存せず、Trが変化してもほとんど変化しないことを見いだした。この結果は、一見すると価数の自由度はあまり重要な役割を果たしていないように見え、より詳細な検討を今後進めていく予定である。また、磁気八極子の寄与が考えられる磁場に鈍感な相転移の秩序変数を決定するために、中性子吸収係数の小さな<sup>154</sup>Sm同位体を用いた大型単結晶育成を行った。育成に成功した2 mm角の単結晶を用いて、ILL(フランス、グルノーブル)の中性子施設において、単結晶中性子磁気構造解析を行った結果、q = 0の反強的秩序であることを見出した。磁気散乱パターンが磁気双極子のみの秩序化では説明できないため、磁気八極子の寄与が考えられる。今後、詳細な解析を行っていく予定である。

○博士論文・修士論文、卒業研究

### 【博士論文】

(1) 宮崎 亮一：特異な結晶構造における新奇f電子状態の探索

## 【修士論文】

- (1) 前田 達也：As 系充填スクッテルダイト化合物  $\text{SmOs}_4\text{As}_{12}$ ,  $\text{CeRu}_4\text{As}_{12}$  の高圧下单結晶育成と物性評価
- (2) 國利 洸貴：カゴ状構造を持つ Yb 系化合物  $\text{YbOs}_4\text{Sb}_{12}$  及び  $\text{YbAu}_3\text{Al}_7$  の単結晶育成と物性測定
- (3) 伏屋 健吾：磁場に鈍感な重い電子系化合物  $\text{Sm}_x\text{La}_{1-x}\text{Os}_4\text{Sb}_{12}$  の価数揺動状態

## 【卒業研究】

- (1) 鎌田 勇人： $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$  の単結晶育成と物性測定
- (2) 澤田 潤：磁場に鈍感な相転移を示す  $\text{SmTi}_2\text{Al}_{20}$  の La 置換効果
- (3) 松井 智史： $\text{SmRu}_4\text{As}_{12}$  の単結晶育成と物性測定
- (4) 山田 瑛：カゴ状化合物  $\text{SmTr}_2\text{Al}_{20}$  ( $\text{Tr}=\text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$ ) の単結晶育成と物性測定

## 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

【序論】分子性磁性体は分子を構成単位とするため、分子設計による分子配列の制御やそれに伴う優れた電子物性の発現が期待できる。金属ジチオレン錯体 (図 1) は中心金属イオンやその価数、配位子の置換基  $R$  を選ぶことによって、強磁性や超伝導のほか、最近では古典論では説明のできない量子効果の働くスピ液体などの性質を発現

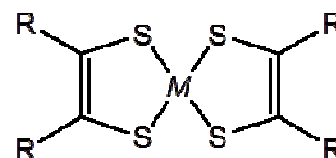


図 1

金属ジチオレン錯体

することから注目を集めている。この物質群において、優れた電子物性を示す誘導体は、いずれも錯体分子間に強い分子間相互作用が働くような分子設計がなされている。

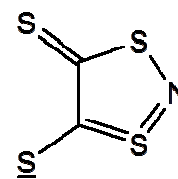


図 2.  $\text{dtt}^-$

当研究室では環状 S-N-S 骨格を有する新しいジチオレン配位子  $\text{dtt}^-$  (1,3,2-dithiazole-4-thione-5-thiolate)<sup>[1]</sup> (図 2) の合成に成功している。この骨格は固体状態で  $\text{S}\cdots\text{S}$  や  $\text{S}\cdots\text{N}$  などの原子間接触を介した強い分子間相互作用が期待される。 $\text{dtt}^-$  は合成が容易で、多くの有機溶媒に易溶かつ空气中で安定などの性質を有することから、様々な金属錯体を合成するのに適している。

本研究では様々な金属イオン (Pt(II), Cu(II), Pd(II), Co(III) および Cr(III)) と  $\text{dtt}^-$  を組み合わせることで新しい金属ジチオレン錯体の開発を行った。その結果、新規錯体の単結晶育成と構造解析に成功し、さらにそれらの磁気的性質を明らかにした。

【結果】この配位子を含む金属ジチオレン錯体の合成は、金属試薬と  $\text{dtt}^-$  塩をそれぞれ有機溶媒

に溶かし、金属試薬の溶液に対して  $\text{dttt}^-$  の溶液を滴下することで粉末試料を回収した。結晶は溶媒を用いた濃縮法や昇華によって得た。表 1 に結晶データを示す。

表 1. 結晶データ

Formula	$(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NPt}(\text{dttt})\text{Cl}_2$ (1)	$\text{Cu}(\text{dttt})_2$ (2)	$\text{Pd}(\text{dttt})_2$ (3)	$\text{Co}(\text{dttt})_3 \cdot \text{CS}_2$ (4)	$\text{Cr}(\text{dttt})_3 \cdot \text{CS}_2$ (5)
晶系	<i>Triclinic</i>			<i>monoclinic</i>	
空間群	<i>P</i> -1	$P2_1/n$	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P2_1/c$
$a / \text{\AA}$	8.7053(7)	3.884(3)	4.981(2)	12.992(17)	13.1517(10)
$b / \text{\AA}$	9.5228(7)	18.871(12)	5.942(2)	11.000(12)	11.2810(6)
$c / \text{\AA}$	16.6446(5)	7.363(5)	18.287(8)	13.932(18)	14.2646(12)
$\alpha / ^\circ$	77.660(11)	90.00	90.00	90.00	90.00
$\beta / ^\circ$	75.839(12)	98.338(19)	94.178(10)	107.28(3)	108.115(4)
$\gamma / ^\circ$	88.103(14)	90.00	90.00	90.00	90.00
$V / \text{\AA}^3$	1306.71	533.966	539.804	1901.18	2011.46
$R / \%$	4.28	11.51	8.28	7.71	2.77

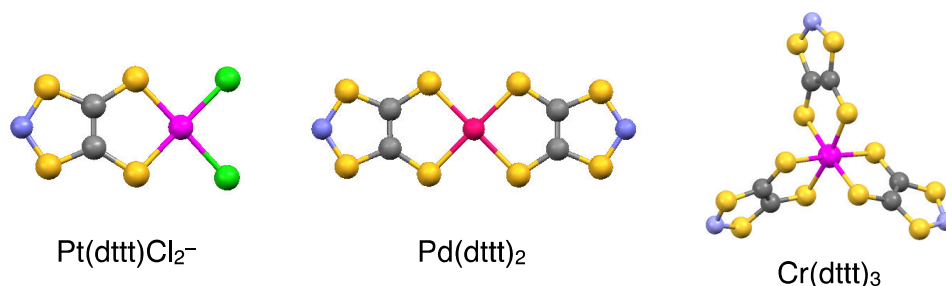


図 3. (1), (3), ならびに(5)における錯体分子の構造

図 3 に Pt 誘導体(1)、Pd 誘導体(3)ならびに Cr 誘導体(5)の分子構造を示す。(1)は Pt イオンに対して  $\text{dttt}^-$  が 1 つと  $\text{Cl}^-$  が 2 つ配位した平板型構造の錯体であった。(3)は Pd イオンに対して  $\text{dttt}^-$  が 2 つ配位した平板型構造の錯体であった。Cu 誘導体(2)も平板型であった。(5)は Cr イオンに対して  $\text{dttt}^-$  が 3 つ配位した八位面体型構造の錯体であった。Co 誘導体(4)も平板型であった。これらの結晶では多くの短い  $\text{S} \cdots \text{S}$ 、 $\text{S} \cdots \text{N}$ 、 $\text{S} \cdots \text{C}$  などの分子間接触が認められた。

Pt 誘導体(1)以外の錯体について磁気測定を行った結果、(2)、(3)ならびに(4)は反磁性的であった。図 4 に  $\text{Cr}(\text{dttt})_3 \cdot \text{CS}_2$  の磁気測定の結果を示す。常磁性磁化率  $\chi_p$  と温度  $T$  の積を温度変化に対してプロットしたところ、温度の減少に伴い  $\chi_p T$  値が微弱ながら増加していることから分子間に強磁性的相互作用が働いていることが分かった。

(5)の磁氣的性質を詳細に議論するために結晶内分子配列を検討したところ、図 5 に示すように分子間に非常に未時間分子間接触が多数見いだされたことから、二量体モデルを用いて解析を行ったところ、二量体内と二量体間の磁氣的相互作用がそれぞれ +1.2 K、-0.5 K と算出された。

本研究では新しいジチオレン錯体  $M(\text{dttt})_n$  ( $n = 1, 2, 3$ ) の単離とキャラクター化に成功した。今後は錯体配位子部位に対して酸化あるいは還元を行うことで、新規物性の発現を目

指したい。

[1] T. Nakamura, K. Sasamori, T. Kodama, K. Kikuchi, W. Fujita, *Chem. Asian J.*, in press.

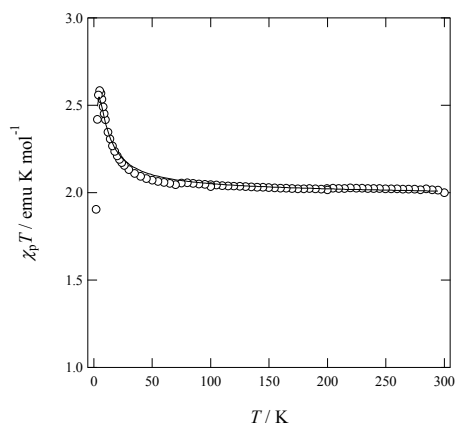


図4  $\text{Cr}(\text{dttt})_3 \cdot \text{CS}_2$  の

$\chi_p T$  vs  $T$  プロット

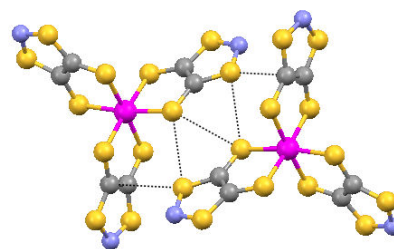


図5  $\text{Cr}(\text{dttt})_3 \cdot \text{CS}_2$  の二量体

○博士論文・修士論文、卒業研究

【博士論文(X線装置を利用)】

(1) 笹森 幸太: Studies on Crystal Structural Change of Molecule-based Materials under Pressure

【修士論文(X線装置を利用)】

(1) 中村 惟允: 新しいジチオレン配位子1,3,2-Dithiazole-4-thione-5-thiolateを用いた金属錯体の合成と性質

(2) 吉本 治男: 一軸圧を用いた有機超伝導体 $\beta$ -(BDA-TTP) $_2$ I $_3$ の研究

【卒業研究(X線装置を利用)】

(1) 吉田 令: 金属シアノ錯体と有機カチオンから成る電荷移動錯体の開発と物性

(2) 薄井 研二:  $\beta$ -(BDA-TTP) $_2$ FeCl $_4$ での電気抵抗の一軸圧方向依存性

(3) 高橋 翔アドナース: 多環芳香族をドナーとした新規ラジカル塩の作成と超伝導探索

## 6. 化学コース: 分子集合系物理化学研究室

○研究課題

中性子線・X線散乱および放射性同位体を用いた分子集合体の構造研究

○研究概要

(1) 非イオン界面活性剤系におけるずり流動場誘起ラメラ/オニオン転移

界面活性剤ラメラ相がずり流動場によりオニオン相(多重膜ベシクルのみで充填された相)に転移

する現象は 20 年ほど前に見出され、その後種々の系で報告されているが、転移の条件や機構については未だに不明の点が多く残されている。われわれのグループでは、非イオン界面活性剤  $C_nH_{2n+1}(OC_2H_4)_mOH$  ( $C_nEm$ ) の一種である  $C_{14}E_5$  の水溶液において、ずり応力/小角 X 線散乱同時測定 (rheo-SAXS) により、一定ずり速度下の温度変化に伴うリエントラントなラメラ/オニオン転移を初めて見出している。昨年度は、オニオン相形成条件のより一般的検討を目的として rheo-SAXS 測定を行い、同じ系において一定温度下のずり速度変化に伴うリエントラント転移を見出した。

#### (2) クラフト転移に伴うゲル構造の 2 分子膜構造の研究

当研究室のグループでは、界面活性剤水溶液において、界面活性剤分子の疎水基のゲル化に伴いラメラ構造が束となった数  $\mu m$  の膜が巨大な構造を形成することを見出している。特に、非イオン界面活性剤においては、過剰水を内包したベシクル構造や、膜状のネットワーク構造が形成されるが、その巨大構造形成要因は不明な点が多く残されている。これまでの研究では、界面活性剤が作る 2 分子膜構造、ラメラ構造について SAXS および WAXS (広角 X 線散乱) 測定を行い、膜面内の分子の充填構造が分子集合構造の形態に大きな役割を果たしていることが明らかになってきており、緩い充填構造の場合はベシクルを、密な充填構造の場合はネットワーク型構造あるいは結晶状態のドメインが形成されることがわかった。

#### (3) 膜タンパク質結晶化母体としての脂質キュービック液晶の構造研究

タンパク質の構造解析は創薬などの分野に必要不可欠であり、その中でも膜タンパク質が注目されている。膜タンパク質の構造解析の一つとして X 線を用いた測定手法があるが、タンパク質の結晶が必要であり、その結晶化の手法として脂質キュービック液晶を用いたものが脚光を浴びている。当研究室では理研との共同研究により、バクテリオロドプシンの結晶化に対して脂質キュービック相の構造変化が及ぼす影響について、SAXS 法を用いて調べた。

### 【修士論文】

- (1) 樽松 麻登佳：脂質メソフェーズ法による膜タンパク質結晶化機構の研究
- (2) 鈴木 拓郎：非イオン界面活性剤水溶液における高圧下のゲル構造
- (3) 永井 翔：糖系界面活性剤水溶液におけるゲル状ラメラ構造のフィタニル鎖添加効果
- (4) 山内 陽介：非イオン界面活性剤水溶液におけるゲル状ラメラ構造に対する親水性の効果

### 【卒業研究】

- (1) 岡林 詩織：非イオン界面活性剤水溶液のクラフト転移に対する PEG 添加効果
- (2) 岡本 泰毅：非イオン界面活性剤系のずり速度変化に伴うラメラ/オニオン/ラメラ転移

## 7. 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

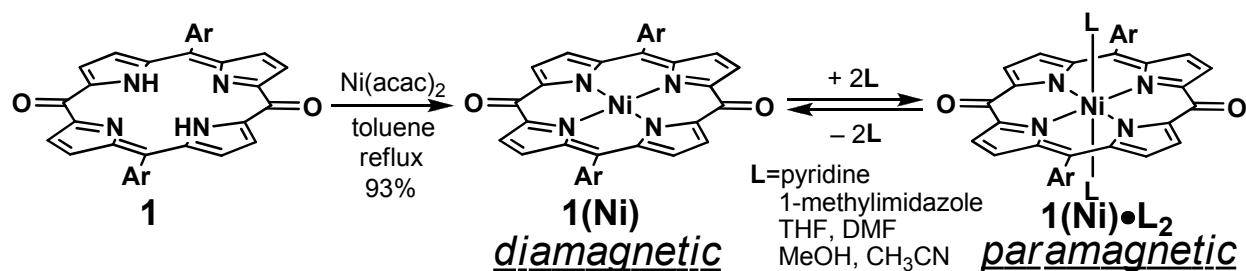
## ○研究概要

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、ポルフィリンのキノン体である「ポルフィリンキノン」の高効率合成とその金属錯体の合成及び物性調査を行った。ポルフィリン骨格を有した拡張キノイド分子(ポルフィリンキノン **1**)は、母体特有の  $18\pi$  芳香族性を持たず、また、高い電子アクセプター性を有する。また、**1** はポルフィリンと同様に平面四座配位子として種々の金属イオンとの錯形成が可能であり、挿入された金属イオンは、配位子の電子状態を反映した特異的な性質を示すことが期待できる。しかし、従来の **1** の合成には  $\text{Pb}^{\text{IV}}$ 、 $\text{Tl}^{\text{III}}$  などの毒性元素を多量に必要とするため、研究例が少ない。本研究では、**1** の実用的な新規合成法を確立させるとともに、**1** の  $\text{Ni}^{\text{II}}$  錯体 **1(Ni)** の性質の調査を行った。

**1** の新規合成では、毒性が低い超原子価ヨウ素酸化剤に注目した。対応するポルフィリンに対し  $\text{PhI}(\text{OAc})_2$  をプロピオン酸中で作用させることで、**1** が高収率で得られた。

**1(Ni)** は、**1** に  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  を作用させることで定量的に得られた。**1(Ni)** の溶液にピリジン等の配位子(L)を添加すると、5 配位を経て 6 配位錯体 **1(Ni)·L<sub>2</sub>** を与えた。**1(Ni)** および **1(Ni)·L<sub>2</sub>** の構造は X 線構造解析(図 1)から明らかにした。4 配位錯体では、環が大きくゆがんだ構造をしているのに対し、6 配位錯体では金属-窒素間結合距離が伸長することにより環が平面に近い構造を取ることを明らかにした。<sup>1</sup>H NMR スペクトルは、ピリジンの  $\text{Ni}^{\text{II}}$  イオンへの配位により、 $\beta$  位のシグナルの顕著な低磁場シフト及び幅広化を示した。これは、**1(Ni)·L<sub>2</sub>** で  $\text{Ni}^{\text{II}}$  が常磁性の電子配置をとることを示唆する。実際、Evans 法により、**1(Ni)·L<sub>2</sub>** のスピン量子数は  $S=1$  と求められた。

UV-vis スペクトルの変化から求めたピリジン、1-メチルイミダゾールとの全会合定数は、それぞれ  $(3.2 \pm 0.2) \times 10^4 \text{ M}^{-2}$ 、 $(2.2 \pm 0.4) \times 10^7 \text{ M}^{-2}$  であった。これらの値は、いずれも既報のニッケルポルフィリン錯体との値よりも一桁以上大きい。これは、配位子である **1** の高い電子吸引性に由来する結果である。





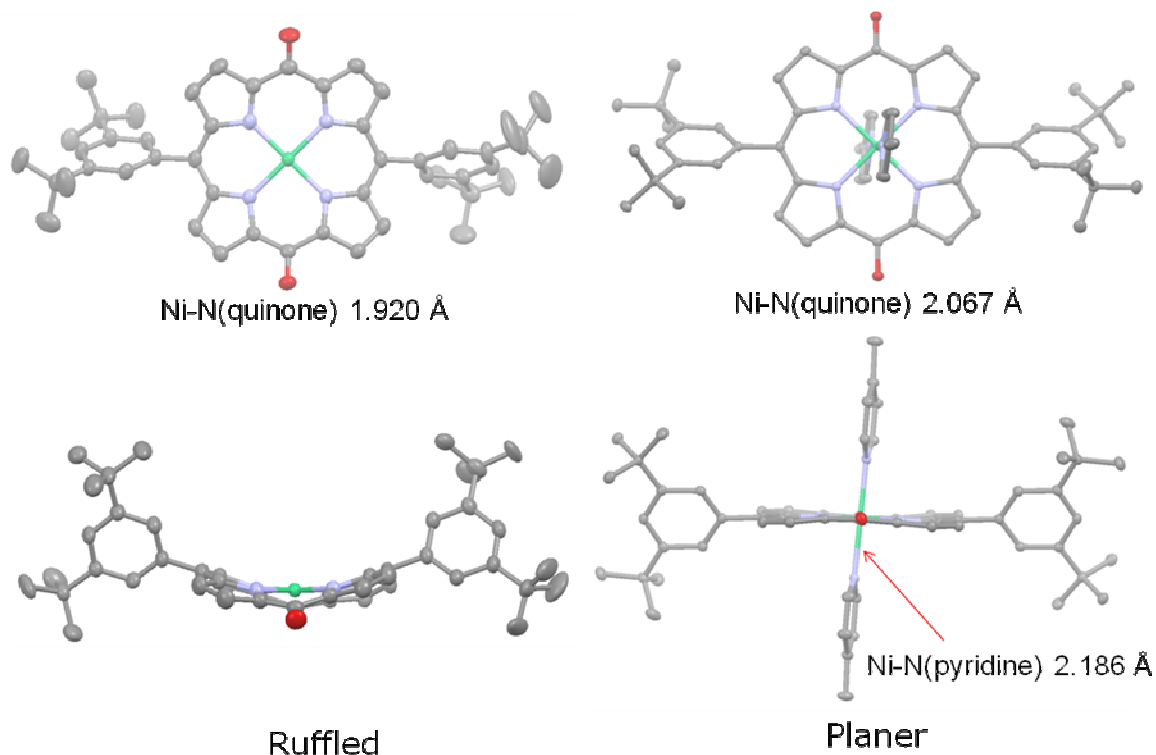


Figure 1 **1(Ni)** (左) および **1(Ni)·L<sub>2</sub>** (右) の X 線結晶構造

## 8. 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骨格の重なる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。

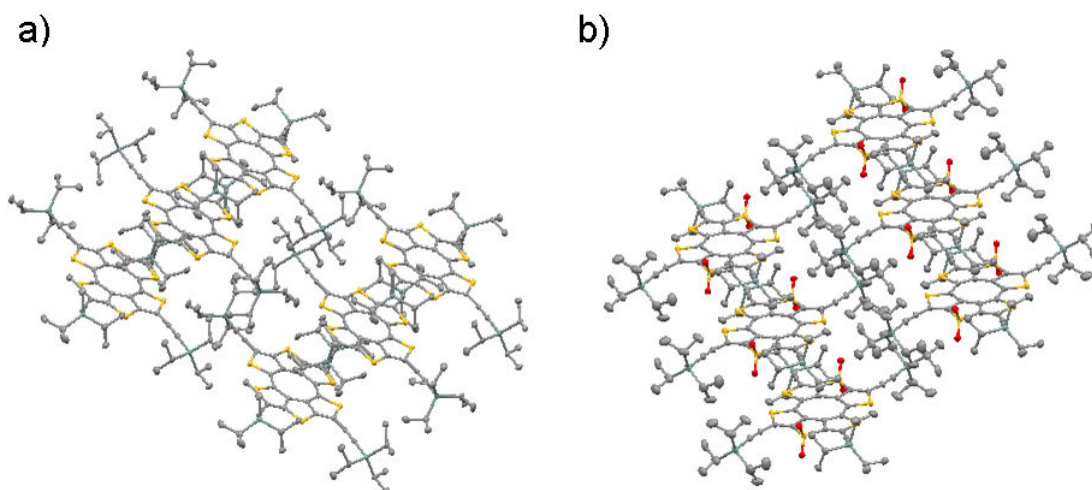


図1. シクロオクタテトラエン(COT)誘導体のパッキング構造

また当研究室では、以下に示すような $\pi$ 電子ドナー・アクセプター分離型シクロファンの合成を行い、その分子構造を結晶構造解析によって明らかにした。この化合物は、ナフトビピロールフルオロベンゼン部位が直交することで、ドナー・アクセプター間の電荷分離が期待された。実際、得られた構造をもとにしたDFT計算、吸収スペクトルの結果を詳細に検討したところ、長波長側に確認された吸収ピークは分子内電荷移動に起因している事が明らかになった。

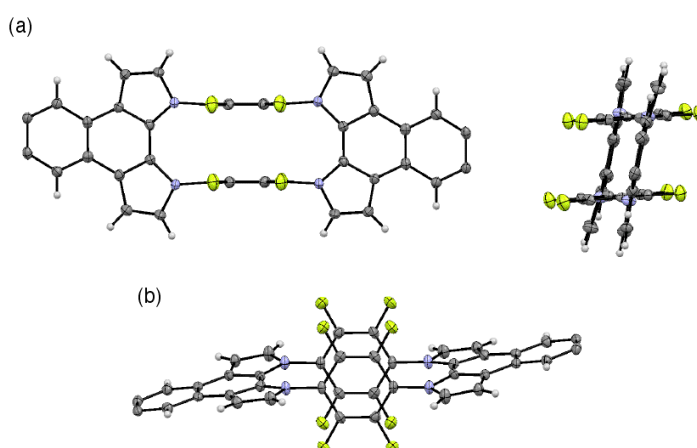


図2. ドナー・アクセプター分離型シクロファンの構造 (外周部の置換基は省略)

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。

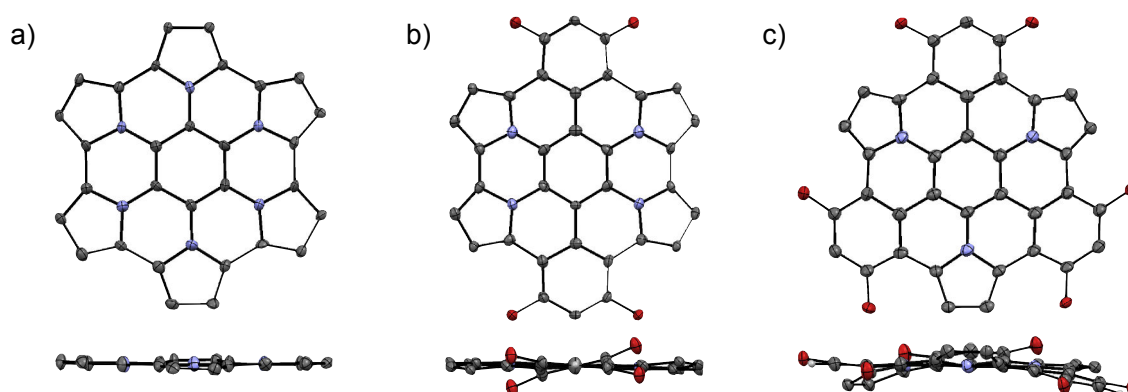


図3. ピロール縮環アザコロネン類の構造 (外周部の置換基は省略)

#### 【博士論文】

- (1) Abdellatif Mohamed Mehawed: Precise Synthesis of End-Functionalized Conjugated Polymers/Oligomers by Olefin Metathesis Reaction (オレフィンメタセシスを利用した末端官能基化共役ポリマー/オリゴマーの精密合成)
- (2) 舘野 将輝: Studies on the Electronic Structures of Model Compounds of p-Doped Polythiophene (p-ドープされたポリチオフェンのモデル化合物の電子構造に関する研究)
- (3) 成田 智幸: Synthesis, Properties and Functions of Disk-Shaped  $\pi$ -Electron Materials Containing Heteroaromatics (ヘテロ芳香環を含んだディスク状 $\pi$ 電子材料の合成、物性、および機能)

#### 【修士論文】

- (1) 松田 秀志: 新しいオレフィンポリマーの創製を可能とする高性能ハーフチタノセン錯体触媒の設計・合成
- (2) 高水 賢治: オレフィンメタセシス反応を利用した共役高分子集積体の精密合成と特性解析
- (3) 相星 光志: 4配位テルル化合物の酸化反応とその機構の解明
- (4) 稲邊 あゆみ: 芳香族求核置換反応を利用したドナー・アクセプター分離型シクロファン合成と物性
- (5) 相田 一成: チオフェン環が縮環した平面シクロオクタテトラエン誘導体の合成と性質
- (6) 小川 啓介: 材料指向に基づくテトラメチルヘキサチアアダマンタンの官能基化と反応性の研究

【卒業論文】

- (1) 小沼 平：効率炭素—炭素結合形成反応を利用した集積型光機能材料の精密合成
- (2) 森下 和哉：Core Firstリビング重合手法による星型高分子集合体の精密合成
- (3) 鈴木 諒：多電子酸化状態で高い透明性・導電性を持つチオフェンオリゴマーの設計と合成

## 9. 化学コース：反応物理化学化学研究室

### ○研究課題

- ① 高エネルギーイオン衝突実験
- ② ガンマ線照射実験

### ○研究概要

#### ①高エネルギーイオン衝突実験

希ガス雰囲気下でグラファイトのレーザー蒸発を行うと、直鎖、環状、球殻状の炭素クラスターが生成することが知られており、このうち球殻状のクラスター(フラレン)だけは大気中や有機溶媒中で安定なクラスター(分子)である。一方、偶数個の炭素原子で構成される直鎖炭素クラスターを水素で終端した  $H(C\equiv C)_nH$  はポリインと呼ばれ、安定化された炭素クラスターと考えることができる。本研究ではイオンビーム照射により生成した炭素クラスターを有機溶媒中に捕集し、安定分子として存在する炭素クラスターやその誘導体を同定すること目的とした。また高エネルギーのプロトンをフラレン固体(ペレット)に照射し、 $C_{60}$  誘導体を生成させることを目的とした実験を行った。照射実験は京大量子理工学教育研究センターのバンデグラフ型加速器を用いて行った。ビームタイムは2012年7月17日(火)-7月20日(金)で、以下の実験を行った。

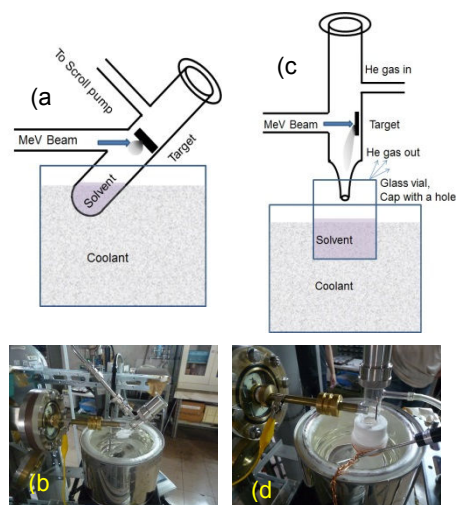


図1 固体標的用照射セルの概略図と照射時の写真。(a, b)は真空型、(c, d)はキャリアガス型。

- 1 Pa 程度の真空中でグラファイトおよび  $C_{60}$  固体に 2MeV の  $H^+$  ビームを照射し、放出された分子種をヘキサン溶媒に補足した。溶媒を-70~-90 度に冷却して蒸気圧を十分下げた状態で、スクロールポンプによる排気を行いながらイオン照射を行った(図1 a,b)。HPLC および UV 測定により、生成物の分析を行った。
- ヘリウムガス流中でグラファイトおよび  $C_{60}$  固体に 2MeV の  $H^+$  ビームを照射し、気体中に放出された分子種をヘキサン溶媒に補足した。溶媒を-70~-90 度に冷却して蒸発を抑制した(図1 c,d)。

ビーム電流は on target で 20nA 程度、照射時間は各試料 1 時間とした。HPLC および UV 測定により、生成物の分析を行った。

- 試料をヘリウムとヘキサンの混合気体に変えて照射実験を行い、生成物の分析を行った。イオンエネルギーは 2MeV に固定し、飛程を短くするため、核子あたりのエネルギーが半分となる  $H_2^+$  ビームを使用した。 $H_2^+$  ビームは  $H^+$  ビームより 1 桁以上強いが、は真空隔壁の強度による制限のため、ビーム電流を 20nA まで減衰させて照射を行った。
- $C_{60}$  誘導体の生成を目的として、 $C_{60}$  キャスト膜に対して  $H^+$  ビームを照射した。ビーム電流は on target で 20nA 程度、照射時間は各試料 1~3 時間とした。また、ビームライン中に  $C_{60}$  ペレットを設置し、2MeV の大電流  $H_2^+$  ビームを長時間照射した(図 2)。照射試料は首都大に持ち帰り、ラジカル種検出のために ESR 測定を行った。

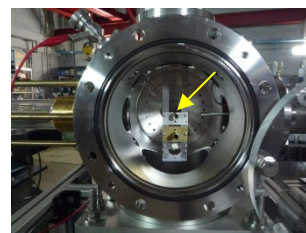


図 2  $C_{60}$  錠剤(矢印で示す)を標的とした照射真空槽

各条件で得られた試料溶液は、いずれもポリイン固有の吸収を与えず、イオン照射によるポリインの生成は確認されなかった。イオン照射で生成する励起種の密度が低いことが原因と思われる。また、 $C_{60}$  誘導体による ESR 信号を検出することはできなかった。

## ②ガンマ線照射実験

2012 年度、ガンマ線照射実験は行わなかった。

## 10. 化学コース：有機合成化学研究室

### ○研究課題

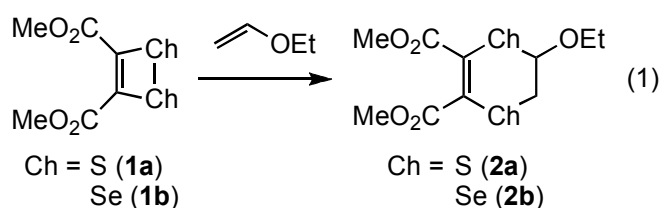
X線を用いた有機化合物の構造決定

### ○研究概要

#### 1) 環状ポリジセレネットの性質と反応性

当研究室では、ジチエット **1a** と電子供与性基を有する種々のオレフィンとの逆電子要請型ヘテロ Diels-Alder 反応により 2,3-ジヒドロ-1,4-ジチン誘導体 **2a** が合成できることを明らかにしている。また、**1a** のセレン類縁体であるジセレネット **1b** とエチルビニルエーテルとの反応を行うことにより **2b** が合成できることも明らかにしている (式 1)。

本研究では、ジセレネット **1b** の性質について検討するとともに、2,3-ジヒドロ-1,4-ジセレニン誘導体の合成も検討した。



ジセレネット **1b** の前駆体 **3b** は、単体セレンを水素化トリエチルホウ素リチウムで処理した後、チ

タノセンジクロリドとの反応を行い、続いて、キシレン中ジメチルアセチレンジカルボキシレート (DMAD)との反応を行うことで合成した (式2)。

今回、**3b**の良質な結晶が得られたので、X線結晶構造解析を行うことができ、殆ど歪みがない構造であることがわかった (図1)。

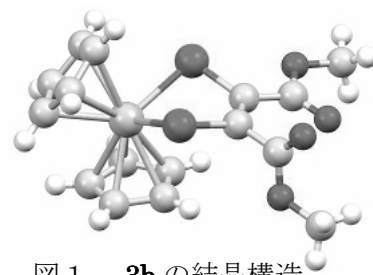
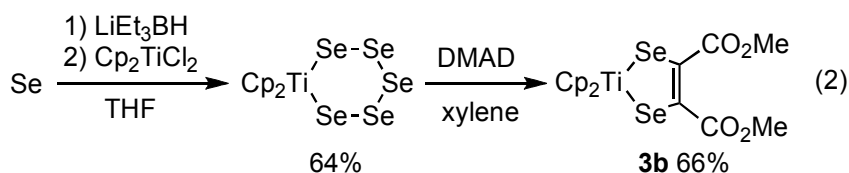
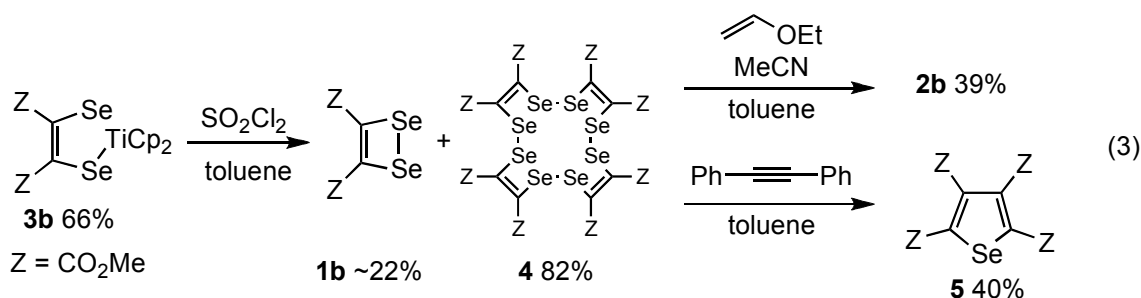


図1. **3b**の結晶構造

**3b**を塩化スルフリルで酸化し、**1b**および**4**を得た。これらの混

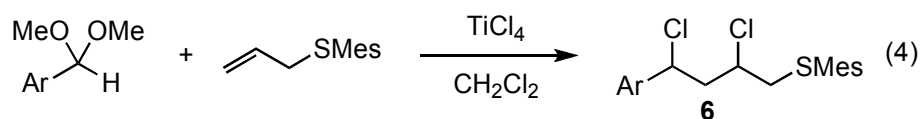
合物を重クロロホルムに溶かし、<sup>1</sup>H NMRを用いて経時変化を調べた

ところ、溶液中**1b**と**4**との間に、濃度に依存した平衡が存在し、低濃度では**1b**が、高濃度では**4**が有利であることがわかった。**1b**と**4**の混合物を用いてトルエン中エチルビニルエーテルとの反応を検討したところ、アセトニトリルを添加した場合に、収率39%でジセレン誘導体**2b**が得られた。また、ジフェニルアセチレンを用いたところ、収率40%でセレノフェン**5**が生成することがわかった。



## 2) 四塩化チタンを用いたアリルメシチルセレニドとアセタールとの反応

当研究室では、ルイス酸存在下、アリルカルコゲニドを求核剤として用い、カルボニル化合物やその類縁体との反応を検討しており、これまでに、四塩化チタンを用いたアリルスルフィドとアセタールとの反応を行うと、アセタールとアリルメシチルスルフィドが反応し、更に塩素が二つ付加した化合物**6**が得られることを明らかにしている(式4)。



本研究では、四塩化チタン存在下、硫黄原子をセレン原子に代えたアリルメシチルセレニドを用いて、アセタールとの反応を検討した。

アリルメシチルスルフィドとアセタールとの反応において効率良く反応が進行した四塩化チタンを用いて、塩化メチレン中、ベンズアルデヒドジメチルアセタール(**7**)とアリルメシチルセレニド(**8**)との反応を行った。その結果、アセタール**7**とセレニド**8**を1 mmol、四塩化チタンを2 mmol用いて反応を行うと、**7**一分子に対して**8**二分子が反応し、更に塩素が一つ付加した化合物**9**が収率36%で生成することがわかった(式5)。化合物**9**の構造は、各種スペクトル測定と、X線結晶構造解析によ



り決定した。一方、**7**と四塩化チタンを1 mmol、**8**を2 mmol用いて反応を行った場合には、**9**は生成せず**10**が収率54%で得られることがわかった(式6)。以上のように、アリルメシチルセレニドとアセタールとの反応では、アリルメシチルスルフィドとは異なる生成物が得られることがわかった。

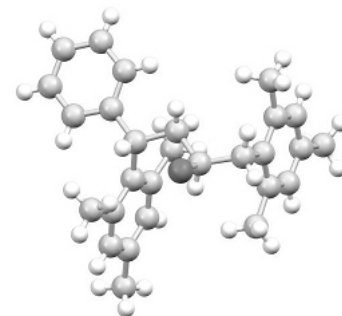
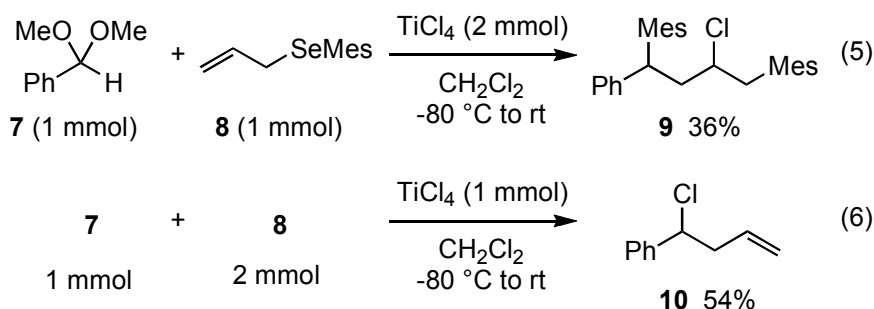


図2. **9**の結晶構造

## 都市環境学部

### 1 1. 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24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。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)は室温で $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ を上回るLiイオン伝導性を有し、さらにリチウム金属に対して化学的に安定であるため、安全性だけでなくエネルギー密度にも優れた全固体電池を実現できる電解質材料として特に注目されている。全固体電池の電気化学特性を向上するには、LLZの粒界抵抗の低減が重要である。そこで、sol-gel法を用いて微細なLLZ前駆体粉末を合成し、LLZ粒子同士の界面抵抗の減少を目的とした。Fig.1にXRD回折パターンを示す。合成したLLZが立方晶ガーネット構造を有することが確認された。Au/LLZ/Au対称セルの交流インピーダンス測定の結果をFig.1に示す。高周波数側にLLZの抵抗に由来すると考えられる円弧が認められた。また、低周波数側に金電極内のリチウムイオン拡散に由来すると考えられる直線領域(ワールブルグインピーダンス)が認められた。この結果から作製したLLZペレットのLiイオン伝導性は $2.8 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ と見積もられ、電気伝導度の大きいLLZペレットが再現性良く作製できることが示された。

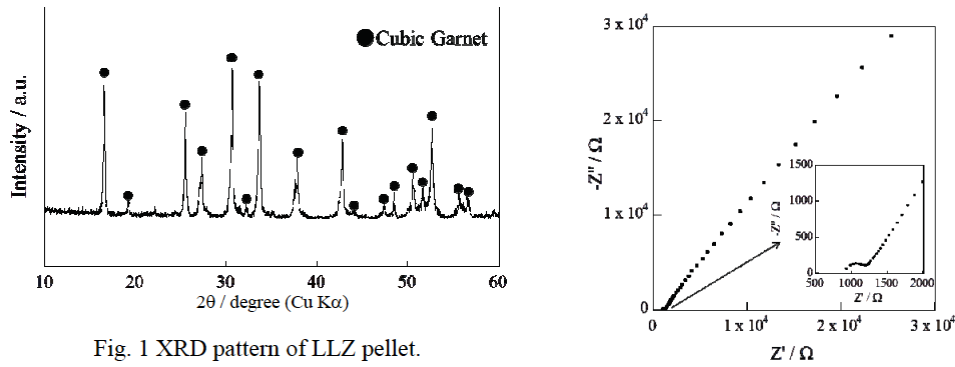


Fig. 1 XRD pattern of LLZ pellet.

Fig. 1 (left) XRD pattern of a LLZ pellet. (right) Nyquist plot of a Au / LLZ pellet / Au cell.

また、リチウムイオン電池正極活物質材料に関する研究を行った。電気自動車の性能向上において、高容量正極材料の開発が一つの課題となっている。固溶体酸化物  $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiMO}_2$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$  etc.) は  $250 \text{ mA h g}^{-1}$  以上の容量を実現できる次世代の正極材料として期待されている。カチオンの均一混合が可能なゾル-ゲル法に着目し、固溶体酸化物の一つである  $\text{Li}[\text{Li}_{0.20}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$  の合成と評価を行った。得られた各試料はいずれも  $100 - 300 \text{ nm}$  の大きさを有する丸みを帯びた粒子であり、組成による粒子形状の変化は確認されなかった。Fig. 2 に XRD パターンを示す。20 - 25°の回折パターンを除く全てのパターンが六方晶の  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  構造として指数付けされた。20 - 25°のピークは  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  領域やナノドメインの遷移金属層で生じる  $\text{LiMn}_6$  陽イオン配列に起因する超格子構造のピークであり、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiMO}_2$  構造の形成を示唆するものである。本実験により、各組成で固溶体正極が得られることが示された。 $\text{Li}[\text{Li}_{0.20}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$  の充放電試験結果を Fig. 2 に示す。初期充電過程において、4.5 V 付近に  $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiMO}_2$  系固溶体酸化物に特有の電位プラトーが観察された。初期放電容量はおよそ  $250 \text{ mA h g}^{-1}$  であり、5 サイクル後も大きな容量変化は確認されなかった。

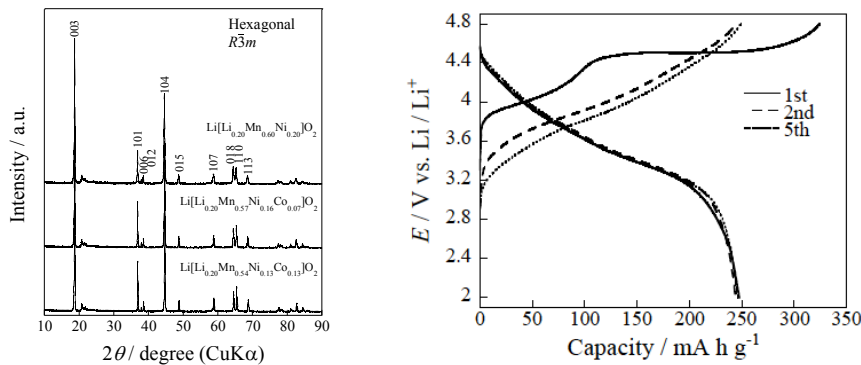


Fig.2. (left) XRD patterns of  $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiMO}_2$  solid-solution cathodes prepared by sol-gel method.

(right) Charge and discharge curves of the sample  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$ .



## 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。

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

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。

B1 高子系のナノ粒子の分散状態解析

B2 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。また、二次元分布を Ge 半導体検出器による測定結果と比較した。

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。郡山で採取した杉は樹皮、枝葉が汚染されているが、樹木内部の放射性物質濃度は 10 Bq/kg 程度であった。これは空間線量が同レベルの伊達市の果樹園で採取したモモ樹木の結果とも一致していた。しかし、川俣町山木屋地区の森林で採取したスギは樹皮や枝葉のみならず樹木内部にも放射性物質が観察され、その濃度には方角依存性があった。放射性物質が根から吸収されたと考えるよりも樹皮から内部への移行があったと考えた方が妥当である。

### A2 環境中の放射性物質の効果的な除去方法の提案

(1)阿武隈山地の広葉樹の樹皮汚染を低減する目的で、ウェットブラスト法による表面洗浄を検討した。広葉樹樹皮の表面放射能濃度を 30 秒の洗浄時間で 70%低減することができた。

(2) 環境省の除染実証試験（郡山市）に参加し、ウェットブラストによるがれき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

都立小山内裏公園の空間線量調査を実施し、ホットスポットの土壌と落葉から 500~600 Bq/kg の放射性物質を検出し、除染を行った。

#### B1 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溶液を溶媒キャストすることで、メソスケールの二次元規則構造が発現することを見出した。規則構造形成過程を KEK の PF の BL10C と SPring-8 の FSBL03XU で測定し、規則構造が形成される初期過程で規則構造の殻が形成されていることが予想された。

#### B2 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、高温安定相が低温安定相に転移しにくくな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) 伊芸 滋光：福島県における土壌から植物への放射性物質移行に関する研究
- (2) 江本 奏：両親媒性分子薄膜の構造と相転

### 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

光応答性層状複合体の微細構造と形態変化メカニズムの解明

○研究概要

ニオブ酸カリウムと含アゾベンゼン多フッ素化界面活性剤の複合膜は、光照射により大きな形態変化を示すことを既に見出し、新しい人工筋肉材料として期待できる。その形態変化は複合膜のナノ構造に起因すると考えられ、どのようなナノ構造がどのように形成されるか大変興味深い。本研究では、複合膜の形成過程を XRD 測定により追跡し、時間とともに層間距離が拡大しながら形成されることを見出した。

これらの複合膜は光照射に伴い可逆的な層間距離変化を示すことを明らかにした。

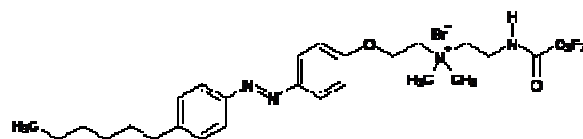


Fig. 1 C3F-Azo-C6H の化学構造

ニオブ酸カリウムとアゾベンゼン誘導体 (C3F-Azo-C6H, Fig.1) の合成を行った。メチルピオロゲンを用いてニオブ酸カリウムをナノシート状に剥離し、キャストして製膜した。作製した薄膜を 5mM の C3F-Azo-C6H 水溶液に浸漬し、C3F-Azo-C6H/ニオブ酸カリウム複合膜を作製した。作製した複合膜について XRD 測定等を行い、解析した。

ニオブ酸カリウムの累積ナノシート膜を C3F-Azo-C6H 水溶液に浸漬開始後すぐに d 値 4.35nm のピークが現れ、数十時間で減衰すると共に新しく d 値 3.85nm のピークが増加した。浸漬開始後すぐ、C3F-Azo-C6H が膜内にインターカレーションされ、d=4.35nm 超の膜が形成し、その後徐々に膜厚が縮小しながら内部構造の整った複合膜が形成されることが明らかとなった。浸漬開始後最初に現れる 4.35nm の膜は、UV 照射/可視光照射の繰り返し照射で不可逆的に d 値が減少するのみで安定構造と考えられる膜に移行した。3.85nm の膜について同様に繰り返し光照射を行ったところ、UV 照射で d 値が減少し、可視光照射で d 値の増加が確認できた。

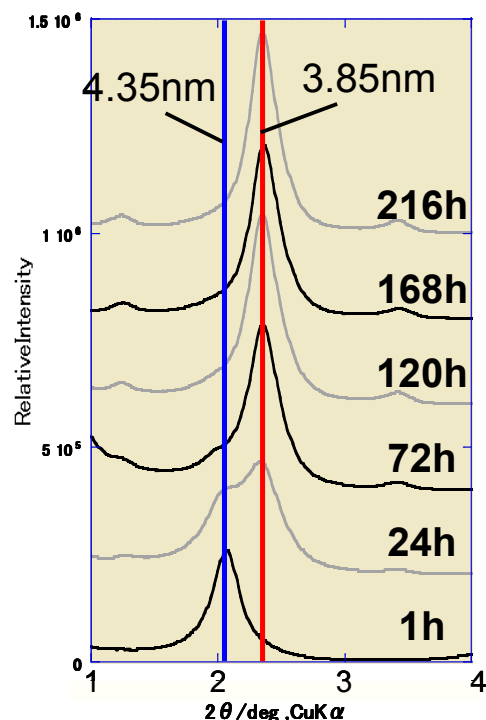


Fig. 2 インターカレーションに伴う XRD 回折パターン変換

## 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

新規有機・無機層状化合物の開発と学理の探究

### ○研究概要

植物による光合成においては、精緻な分子配置が高度な化学反応の実現において重要な役割を果たしている。分子を並べることは究極のナノテクノロジーの一つであり、これまでの化学では不可能だったナノ材料の開発や、精緻な化学反応系の構築が可能となる。当研究室では、独自に見出した分子配列技術を用いて、有機合成を基盤とした機能性色素材料の開発や、人工光合成モデルの研究を行っている。その過程で、X線を用いた分析装置（XRD、XRF）により新規合成した無機層状化合物の組成分析や、新たに開発した有機・無機複合材料の構造分析などを行っている。これらの分析装置を用いて成果が得られた主な研究テーマを以下に記す。

- 人工光捕集系の開発に関する研究
- 無機ナノシート上における分子配列技術に関する研究
- 電荷分離界面の構築に関する研究
- 粘土鉱物を用いた光エネルギー変換における変換効率の抑制因子の研究

- イオン性放射性物質の捕捉、回収に関する研究
- 粘土表面における光反応の能動的制御に関する研究

## 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ている。触媒特性を整理する上で、担体の種類や構造を評価することは重要である。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）

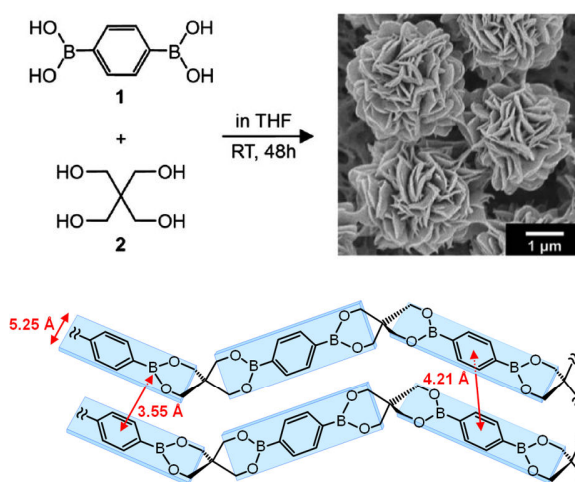
### ○研究課題

X線回折による含ホウ素分子集合体の構造解析

### ○研究概要

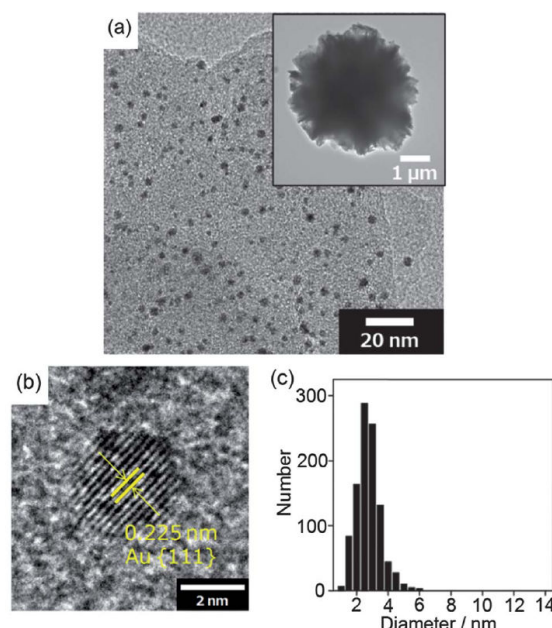
有機化学の大きな目標のひとつは、原子や分子を思い通りに組み合わせる新しい「ものづくり」の原理を構築し、その方法論にそった分子機能の創出にある。当研究室では、合成可能な分子部品の相互作用を設計することによって達成される分子組織体の構築とその機能開拓に取り組んでいる。

ボロン酸とジオール類やカテコール類との脱水縮合反応から導かれるボロネート結合は常温・常圧で形成できるため、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、簡単な構造をもったベンゼン-1,4-ジボロン酸 (1) と ペンタエリスリトール (2) の逐次的なボロネート結合の形成が単分散球状粒子 (BP) の生成を導くことを発見し (Figure 1a), 粉末 X 線回折 (PXRD) 測定による内部構造の調査から、当該粒子はボロネートポリマーがジグザグ型に積層した集合構造をもつことを見出している (Figure 1b)。



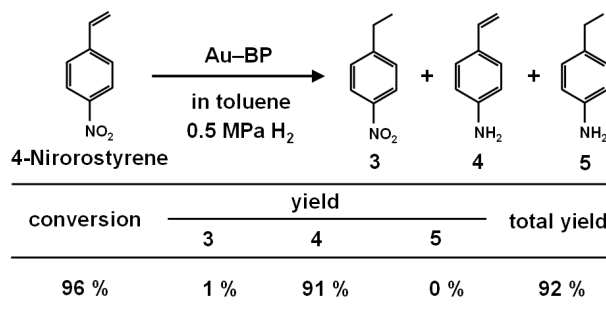
**Figure 1.** (a) Boronate microparticles (BP) formed by aging a solution of 1 and 2 in THF. (b) Plausible stacking structure of boronate polymers in BP.

当該粒子の機能化の一環として、粒子表面に金ナノ粒子を担持することを試みた。金ナノ粒子の担持は、粒子の表面にポリエチレンジアミンを被覆した後、塩化金酸と水素化ホウ素ナトリウムを用いたメタノール中での析出還元法により行った。その結果、金ナノ粒子が粒子表面に担持され、その平均粒径は  $2.7 \pm 0.6$  nm であった (Figure 2)。得られたハイブリッド体 (Au-BP) は触媒としてはたらくことが期待されたので、ニトrostチレンの水素化反応に適用された。本反応は、2 wt%の金ナノ粒子を担持したハイブリッド体と 4-ニトrostチレンをトルエン中に分散させ、0.5 MPa, 100 °C で実施された。その結果、有用な 4-アミノstチレン (4) が 91% の収率で得られた。また、4-エチルアニリン (5) を与えるような更なる還元反応は進行せず、当該ハイブリッド体がニトロ基の水素化反応を選択的に触媒することがわかった (Table 1)。また、全反射減衰法を用いた赤外吸収スペクトル測定から、担体ホウ素とニトロ基との相互作用が選択的なニトロ基の水素化を導くことが予想された。以上の結果から、ホウ素を構成要素にもつ当該粒子が、金属ナノ粒子の選択的な触媒反応を導く有用な担体として利用可能であることが示唆された。



**Figure 2.** (a) TEM image of Au-BP. The inset shows the corresponding microparticle. (b) HR-TEM image of a lattice structure of the Au(0) nanoparticle. (c) The size distribution of 1000 particles in the TEM images.

**Table 1.** Hydrogenation of 4-nitrostyrene over Au-BP hybrid catalysts.



substrate: 0.5 mmol, solvent: toluene, catalyst: Au 1 mol%, reaction temperature: 100 °C, reaction time: 22 h, H<sub>2</sub>: 0.5 MPa, rate of stirring: 1000 rpm.

## 17. 分子応用化学コース：川上研究室（機能システム化学）

### ○研究課題

芳香族ポリイミドの合成と物性に関する研究

### ○研究概要

芳香族ポリイミドは、その優れた熱的・化学的・機械的特性により、幅広い分野で利用・応用されている。当研究室では、芳香族ポリイミドをナノファイバー化することで、さらなる高機能化を目指し研究を展開している。研究展開の一つとして、放射線利用(イオン照射)による改質がある。高分子材料にイオン照射を行うことで、官能基の脱離、共有結合の開裂、再結合等を経て、炭素化・グラファイト化が進行し、導電性カーボン材料が得られる。高温熱焼成によっても同様のカーボン材料が得

られるが、イオン照射の場合、材料表面のみを改質することができ、材料下層部の柔軟性を損なうことなく、表面のみに導電性を有する新しい材料を作製することができる。

本研究では、エレクトロスピンニング法(静電紡糸法)により芳香族ポリイミドおよび各種ポリマーをナノファイバー化し、得られたナノファイバーマットにイオン照射することで導電性カーボンナノファイバーを作製した(Figure 1)。ナノファイバーのイオン照射前後の形状は SEM により観察し、炭素化・グラファイト化の進行を X 線光電子分光装置(XPS)およびラマン分光測定装置を用いて解析した(Figure 2)。4 端子法による導電性測定の結果、0.1 S/cm を超える十分な導電性ナノファイバーマットを作製したことを確認した。

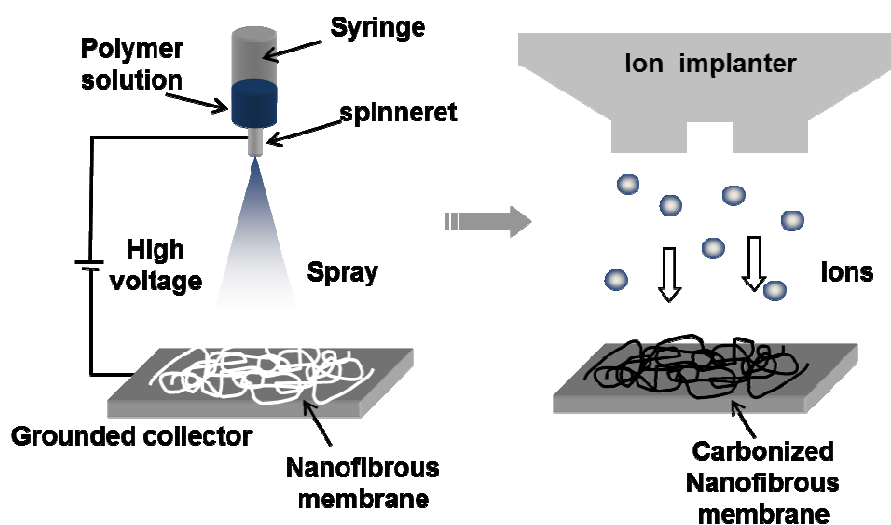


Figure 1. Schematic representation of electrospinning and ion-beam irradiation.

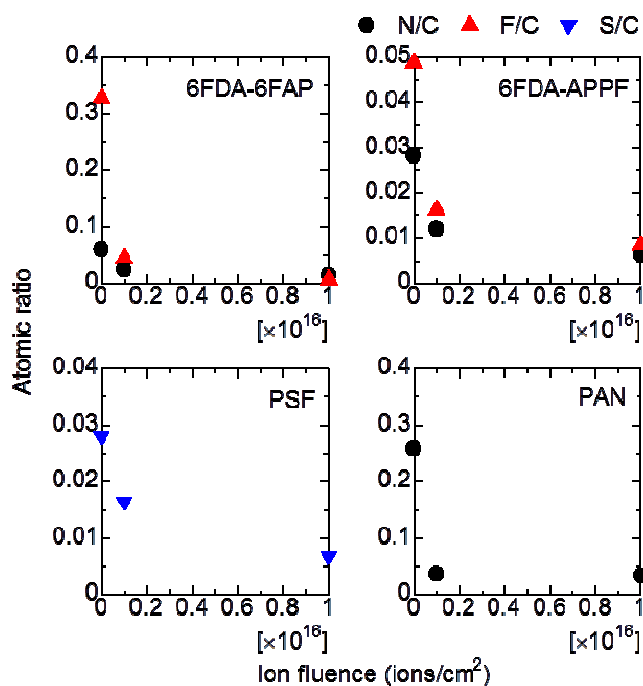


Figure 2. N/C, F/C, and S/C atomic ratios of ion-irradiated 6FDA-6FAP, 6FDA-APPF, PSF, and PAN nanofibrous membranes, as measured by XPS spectroscopy.

## 18. 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

#### (I) 過去 100 年間程度の陸域周辺の深海域における堆積過程

陸域周辺の深海域（半遠洋的環境）の過去 100 年間程度の堆積物には 50～30 年前に堆積速度の減少が見られるケースがあるが、どのようなプロセスの結果堆積速度の減少が認められるかについては不明である。三重県熊野灘沖、静岡県遠州灘沖、新潟県信濃川河口沖で採取した堆積物試料の過去約 100 年間の堆積速度と堆積年代を、Pb-210 法を用いて見積もった。この手法は大気中から降下してくる Pb-210（半減期約 22 年）の供給速度を一定として堆積速度を見積もるものであり、都市環境学部地理環境コース所有のガンマ線スペクトロメーターを用いて、Pb-210 と Pb-214 の放射線密度を測定することにより、堆積速度を決定する。その際、RI 施設に保管している校正用標準線源を用いて、機器の校正を行った。現状では堆積速度の減少が認められる地点、認められない地点がそれぞれ複数あるが、陸域周辺の深海底での堆積作用での大前提である、「陸域から深海域に向かう陸源堆積物の供給」では合理的に説明できない。今後、試料採取時に堆積物表層の含水率の高い堆積物の処理方法に問題がないか再検討を行い、その上で陸域から深海域に向かう高密度懸濁水の通過時に海底面の侵食が生じていないか検討する必要がある。

#### (II) 海岸周辺の砂粒子の運搬過程

光ルミネッセンス（OSL）を利用した独自の手法（白井ほか，2008；Shirai and Hayashizaki, 2013）を適用して、現世の砂粒子の運搬過程を明らかにする研究を進めている。2012 年度は 2011 年の東北太平洋沖地震津波により形成された津波堆積物について、東大工学部所有の OSL 測定装置（ $\beta$  線源内蔵）を用いて長石の粒子 1 粒 1 粒の OSL 強度の測定を行った。ごく最近露光した（地表に存在した）粒子は OSL 信号強度がほぼ 0 であることを利用し、露光粒子の含有率を試料毎に算出できる。得られた露光粒子の含有率の分布は極めて複雑であり、内陸まで遡上した津波の水流による地表面の剝削が極めて複雑なプロセスであることを示唆する。



## V 研究成果など

### 都市教養学部 理工学系

### 物理学コース

### 原子物理実験研究室

- 1) Y. Nakano, S. Suda, A. Hatakeyama, Y. Nakai, K. Komaki, E. Takada, T. Murakami, and T. Azuma: Selective production of the doubly excited  $2p^2(^1D)$  state in He-like  $\text{Ar}^{16+}$  ions by resonant coherent excitation, *Phys. Rev. A* **85**, (Rapid Comm.) (2012) 020701.
- 2) S. Suda, Y. Nakano, K. Metoki, T. Azuma, Y. Takano, A. Hatakeyama, Y. Nakai, K. Komaki, E. Takada, T. Murakami: Electron emission from fast heavy ions associated with resonant coherent excitation, *Physica Scripta* **T144** (2011) 014044.
- 3) Y. Nakano, Y. Takano, T. Ikeda, Y. Kanai, S. Suda, T. Azuma, H. Brauning, A. Brauning-Demian, Th. Stohlker, D. Dauvergne, Y. Yamazaki: Observation of intrashell radiative decay of Li-like uranium ( $2p_{3/2}-2s_{1/2}$ ) using silicon drift detectors, *Physica Scripta* **T144** (2011) 014010.

### 粒子ビーム物性研究室

- 1) T. Taniguchi, H. Kadowaki, H. Takatsu, B. Fak, J. Ollivier, T. Yamazaki, T. J. Sato, H. Yoshizawa, Y. Shimura, T. Sakakibara, T. Hong, K. Goto, L. R. Yaraskavitch, and J. B. Kycia: “Long-range order and spin-liquid states of polycrystalline  $\text{Tb}_{2+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_{7+y}$ ”, *Phys. Rev. B* **87**, 060408(R) (2013).

### 高エネルギー実験研究室

- 1) Direct Measurement of Backgrounds using Reactor-Off Data in Double Chooz  
Double Chooz Collaboration Oct 2012. *Phys. Rev. D* **87** (2013) 011102
- 2) First Test of Lorentz Violation with a Reactor-based Antineutrino Experiment  
Double Chooz Collaboration Sep 2012. 6 pp. *Phys. Rev. D* **86** (2012) 112009
- 3) T2K neutrino flux prediction  
T2K collaboration Jan 2013. *Phys. Rev. D* **87** (2013) 012001
- 4) [Search for lepton-flavor and lepton-number-violating  \$\tau \rightarrow lhh'\$  decay modes](#)  
[Belle](#) Collaboration *Phys. Lett. B* **719** (2013) 346-353
- 5) [Search for CP Violation in the Decay  \$D^+ \rightarrow K^0 S K^+\$](#)   
[Belle](#) Collaboration *JHEP* **1302** (2013) 098

### 電子物性研究室

- 1) 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).



- 2) 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"
- 3) 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).
- 4) 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.
- 5) 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.
- 6) 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.
- 7) 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.
- 8) 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.
- 9) 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.
- 10) 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.
- 11) 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.
- 12) 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.
- 13) 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.
- 14) H. Aoki, H. Sato, D. Kikuchi, H. Sugawara, A. Pourret, K. Behnia, S. Uji, T. Terashima, R. Higashinaka, and Y. Aoki: Characterization of the Mysterious High Field Ordered Phase around  $H//[111]$  and Finding of a

New Phase Boundary in PrFe<sub>4</sub>P<sub>12</sub>, J. Phys. Soc. Jpn. 81 (2012) 084703 (11 pages).

- 15) K. Iwasa, L. Hao, M. Kohgi, K. Kuwahara, J.-M. Mignot, H. Sugawara, Y. Aoki, T.D. Matsuda, and H. Sato: Magnetic Excitation in Totally Symmetric Staggered Ordered Phase of PrFe<sub>4</sub>P<sub>12</sub>, J. Phys.Soc. Jpn. 81 (2012) 094711(9 pages).
- 16) K. Magishi, H. Sugawara, M. Takahashi, T. Saito, K. Koyama, T. Saito, S. Tatsuoka, K. Tanaka, and H. Sato: Effects of Filling Fraction on Magnetic Properties of Filled Skutterudite RFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> (R=La, Ce) Synthesized under High Pressure, Phys. Soc. Jpn. 81 (2012) 124706.
- 17) H. Okamura, N. Ohta, A. Takigawa, I. Matsutori, K. Shoji, K. Miyata, M. Matsunami, T. Nanba, H. Sugawara, C. Sekine, I. Shirotni, H. Sato, T. Moriwaki, Y. Ikemoto, Z. Liu, and G. L. Carr: Pressure suppression of unconventional charge- density-wave state in PrRu<sub>4</sub>P<sub>12</sub> studied by optical conductivity, Phys. Rev. B 85 (2012) 205116.
- 18) X. Y. Tee, H. G. Luo, T. Xiang, D. Vandervelde, M. B. Salamon, H. Sugawara, H. Sato, C. Panagopoulos, and Elbert E. M. Chia: Penetration depth study of LaOs<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>, Multiband s-wave superconductivity, Phys. Rev. B 86 (2012) 064518.
- 19) R. Miyazaki, Y. Aoki, R. Higashinaka, H. Sato, T. Yamashita and S. Ohara: Heavy quasiparticles formed in the ferromagnetic Yb layers in the Kondo helical magnet YbNi<sub>3</sub>Al<sub>9</sub> as revealed by specific heat measurements, Phys. Rev. B 86 (2012) (2012) 155106 (6 pages).
- 20) Y. Aoki, T. Namiki, S.R. Saha, H. Sugawara and H. Sato: Thermodynamic properties of the f-electron-nuclear hyperfine-coupled composite multiplets of Pr ions in filled-skutterudite PrRu<sub>4</sub>P<sub>12</sub>, J. Phys.: Conf. Ser. 391 (2012) 012003 (4 pages).
- 21) K. Iwasa, T. Orihara, K. Saito, K. Tomiyasu, Y. Murakami, H. Sugawara, K. Kuwahara, H. Kimura, R. Kiyonagi, Y. Ishikawa, Y. Noda, Y. Aoki, H. Sato and M. Kohgi: Neutron scattering study on magnetic ordering in a partially rare-earth filled skutterudite PrxFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>, J. Phys.: Conf. Ser. 391 (2012) 012025 (4 pages).
- 22) R. Miyazaki, R. Higashinaka, Y. Aoki, H. Sugawara and H. Sato: Ru substitution effect on the peak effect in superconducting PrOs<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>, J. Phys.: Conf. Ser. 391 (2012) 012046 (5 pages).
- 23) S. Tsutsui, H. Uchiyama, J. P. Sutter, A. Q. R. Baron, J. Yamaura, H. Sugawara, and H. Sato: Inelastic X-ray Scattering of Heavy Fermion Compounds RO<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> (R; Light Rare-Earth), J. Phys. Conf. Series 391 (2012) 012074 (4 pages).
- 24) M. Yogi, H. Niki, H. Mukuda, Y. Kitaoka, H. Sugawara, and H. Sato: <sup>121</sup>Sb-NMR Knight shift study of filled skutterudite CeOs<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>, J. Phys. Conf. Series 391 (2012) 012080 (4 pages).

## 化学コース

### 物性物理化学研究室

- 1) Md. Nuruzzaman, K. Yokogawa, H. Yoshino, H. Yoshimoto, K. Kikuchi, T. Kaihatsu, J.-i. Yamada, K.

- Murata, "Uniaxial-strain-orientation dependence of the competition between Mott and charge ordered phases and their corresponding superconductivity of  $\beta$ -(BDA-TTP)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>" *J. Phys. Soc. Jpn.* **81**, 124703/1-7 (2012).
- 2) P. Dhakal, H. Yoshino, J.-I. Oh, K. Kikuchi, M. J. Naughton, "Multidimensional nature of metal organic conductors revealed by angular magnetoresistance oscillations" *Synth. Met.* **162**, 1381-5 (2012).
- 3) W. Fujita, K. Kikuchi, W. Mori, "Crystal Growth, Structure, and Magnetic Properties of a Two-dimensional Triangular Lattice Magnet, Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>HCO<sub>2</sub>" *Chem. Asian J.* **7**, 2830-5 (2012).
- 4) 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*<sub>C</sub>) and Critical Superconducting Pressure (*P*<sub>C</sub>) in beta-(BDA-TTP)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>" *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 19590-3 (2011).
- 5) J. Ishikawa, T. Miyahara, Y. Hirato, H. Ishii, T. Kodama, T. Kikuchi, T. Nakamura, K. Kodama, D. Asakura, T. Koide, "MCD Study on Ce@C<sub>82</sub> and Ce<sub>2</sub>C<sub>80</sub> in the Soft-X-ray Region" *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **184**, 284-6 (2011).
- 6) 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).
- 7) 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).
- 8) 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).
- 9) 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).

## 分子集合系物理化学研究室

- 1) D. Sato, K. Obara, M. Iwahashi, Y. Kawabata, and T. Kato  
"Re-entrant Lamellar/Onion Transition with Varying Temperature under Shear Flow"  
*Langmuir*, **29**, 121-132 (2013).
- 2) Y. Nagai, Y. Kawabata, and T. Kato,  
"Microscopic investigation on morphologies of bilayer gel structure in the mixed polyoxyethylene-type nonionic surfactant systems"  
*J. Phys. Chem. B*, **116**, 12558-12566 (2012).
- 3) Y. Kawabata, H. Yashima, and T. Kato,  
"3D structure of lamellar domains in a surfactant solution below the Krafft temperature"

*J. Phys. Chem. B*, **116**, 1593-1597 (2012).

- 4) Y. Kawabata, T. Shinoda T. Kato,  
“Vesicle growth and deformation in a surfactant solution below the Krafft temperature”  
*Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 3484-3490 (2011).
- 5) M. Ito, Y. Kosaka, Y. Kawabata, and T. Kato  
“Transition Processes from the Lamellar to the Onion State with Increasing Temperature under Shear Flow in a Nonionic Surfactant/Water System Studied by Rheo-SAXS”, *Langmuir*, **27**, 7400-7409 (2011).
- 6) Y. Kosaka, M. Ito, Y. Kawabata, and T. Kato  
“Lamellar-to-Onion Transition with Increasing Temperature under Shear Flow in a Nonionic Surfactant/Water System”, *Langmuir*, **26**, 3835-3842 (2010).
- 7) Y. Suganuma, M. Imai, T. Kato, U. Olsson, and T. Takahashi  
“Order–Disorder Transition of Nonionic Onions under Shear Flow”, *Langmuir*, **26**, 7988-7995 (2010).

## 無機化学研究室

- 1) 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).
- 2) 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).
- 3) 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).
- 4) 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) Y. Oura, R. Watanabe, M. Ebihara, Y. Toh, A. Kimura, M. Koizumi, K. Furutaka, M. Oshima, K. Hara, T. Kin, S. Nakamura, H. Harada, “Application of multiple prompt gamma-ray analysis (MPGA) to geochemical and cosmochemical samples”, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **291**, 335-339 (2012).
- 2) T. Watanabe, N. Tsuchiya, Y. Oura, M. Ebihara, C. Inoue, R. Yamada, S. Yamasaki, A. Okamoto, F. Watanabe Nara, K. Nunohara, “Distribution of artificial radionuclides ( $^{110m}\text{Ag}$ ,  $^{129m}\text{Te}$ ,  $^{134}\text{Cs}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ) in surface soils from Miyagi Prefecture, northeast Japan, following the 2011 Fukushima Dai-ichi nuclear power plant accident”, *Geochem. J.* **46**, 279-285(2012).
- 3) Y. Oura, M. Ebihara, "Radioactivity concentrations of  $^{131}\text{I}$ ,  $^{134}\text{Cs}$  and  $^{137}\text{Cs}$  in river water in the Greater

Tokyo Metropolitan area after the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant Accident", *Geochem. J.* **46**, 303-309 (2012).

- 4) M. A. Islam, M. Ebihara, "Elemental characterization of Japanese green tea leaves and tea infusion residue by neutron-induced prompt and delayed gamma-ray analysis", *Arabian J. Chem.*. DOI: 10.1016/j.arabjc.2012.11.008 (2012).
- 5) M. A. Islam, H. Matsue and M. Ebihara, "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", *Anal. Sci.*, **27**, 1143-1147 (2012).
- 6) M. A. Islam, M. Ebihara, Y. Toh, Y. Murakami, H. Harada, "Characterization of multiple prompt gamma-ray analysis (MPGA) system at JAEA for elemental analysis of geochemical and cosmochemical samples", *Appl. Radiat. Isot.* **70**, 1531-1535 (2012).
- 7) J.-H. Moon, M. Ebihara, B.-F. Ni, B. Arporn, P. Setyo, R. M. Theresia, B. S. Wee, N. A. A. Salim, P. C. B. Pabroa, "A NAA collaborative study in white rice performed in seven countries " *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **291**, 217-221 (2012).
- 8) J. W. Bennett, M. Ebihara, T. Tanaka, P. Armishaw, R. Javets, V. D. Cao, M. Hossain, D. Huang, Sutisna, N. A. A. Salim, "A trial proficiency test of eight NAA laboratories in Asia using stream sediments NAA collaborative study in white rice performed in seven countries ", *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **291**, 535-541 (2012).

## 有機化学研究室

- 1) 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).
- 2) 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*, **30**, 2712-2720 (2011).
- 3) K. Nomura, H. Fukuda, S. Katao, M. Fujiki, H.-Y. Kim, D.-H. Kim, I. Saeed  
"Olefin polymerization by half-titanocenes containing hapticity-2-pyrazolato ligands - MAO catalyst systems"  
*Macromolecules*, **44**, 3705-3711 (2011).
- 4) 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).
- 5) 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).
- 6) 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).
- 7) 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).
- 8) 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).
- 9) 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).
- 10) 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).
- 11) 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).
- 12) 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).
- 13) 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).

- 14) 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).
- 15) 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).
- 16) 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).
- 17) 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.* **6**, 351-356 (2012).
- 18) 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.* **2**, 6663-6671 (2012).
- 19) 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* **31**, 5074-5080 (2012).
- 20) 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* **31**, 5114-5120 (2012).
- 21) K. Nomura, H. Fukuda, W. Apisuk, A. G. Trambitas, B. Kitiyanan, M. Tamm  
 “Ethylene copolymerization by half-titanocenes containing imidazolin-2-iminato ligands - MAO catalyst systems”  
*J. Mol. Catal. A: Chem.*, **363-364**, 501-511 (2012).
- 22) T. Nakazawa, T. Ohmae, M. Fujimuro, M. Ito, T. Nishinaga, M. Iyoda

- “Syntheses, molecular structures, and antiviral activities of 1- and 2-(20-deoxy-D-ribofuranosyl)cyclohepta[d][1,2,3]triazol-6(1H)-ones and 1-(20-deoxy-D-ribofuranosyl)cyclohepta[b]pyrrol-8(1H)-one”  
*Tetrahedron*, **68**, 5368-5374 (2012).
- 23) K. Nomura, S. Pracha, K. Phomphrai, S. Katao, D.-H. Kim, H.-Y. Kim, N. Suzuki  
“Synthesis and structural analysis of phenoxy-substituted half-titanocenes with different anionic ligands, Cp\*TiX(Y)(O-2,6-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>): Effect of anionic ligands (X,Y) in ethylene/ styrene copolymerization”  
*J. Mol. Catal. A: Chem.*, **365**, 136-145 (2012).
- 24) Y. Takii, Gurubasavaraj, M. P., S. Katao, and K. Nomura  
“Effect of terminal aryloxo ligands in ethylene polymerization using titanatranes of the type, [Ti(OAr)(O-2,4-R<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N]: Synthesis and structural analysis of the hetero-bimetallic complexes of titanatranes with AlMe<sub>3</sub>”  
*Organometallics*, **31**, 8237-8248 (2012).
- 25) H. Enozawa, T. Takahashi, T. Nishinaga, T. Kato, M. Hasegawa, M. Iyoda  
“Self-assembly, chromic properties, and nanostructure formation of tetrathiafulvalene-fused dodecadehydro[18]annulenes”  
*Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **85**, 1120–1137 (2012).
- 26) A. Igarashi, W. Zhang, W.-H. Sun, K. Nomura  
“Ethylene polymerization using (imino)vanadium(V) dichloride complexes containing (anilido)methyl-pyridine, - quinoline ligands - halogenated Al alkyls catalyst systems”  
*Catalysts*, **3**, 148-156 (2013).
- 27) K. Nomura, A. Igarashi, S. Katao, W. Zhang, W.-H. Sun  
“Synthesis and structural analysis of (imido)vanadium(V) complexes containing chelate (anilido)methyl-imine ligands: Ligand effect in ethylene dimerization”  
*Inorg. Chem*, **52**, 2607-2614 (2013).
- 28) W. Apisuk, A. G. Trambitas, B. Kitiyanan, M. Tamm, K. Nomura  
“Efficient ethylene/norbornene copolymerization by half-titanocenes containing imidazolin-2-iminato ligands - MAO catalyst systems”  
*J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **51**, 2575-2580 (2013).
- 29) W. Apisuk, N. Suzuki, H.-J. Kim, D.-H. Kim, B. Kitiyanan, K. Nomura  
“Efficient terpolymerization of ethylene and styrene with alfa-olefins by aryloxo modified half-titanocene-based catalysts - cocatalyst systems”  
*J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **51**, 2565-2574 (2013).
- 30) W. Apisuk, B. Kitiyanan, H.-J. Kim, D.-H. Kim, and K. Nomura



- “Introduction of reactive functionality by incorporation of divinylbiphenyl in ethylene copolymerization with styrene or 1-hexene using aryloxo-modified half-titanocenes - MAO catalysts”  
*J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **51**, 2581-2587 (2013).
- 31) M. M. Abdellatif, and K. Nomura  
“Precise synthesis of end-functionalized oligo(2,5-dialkoxy-1,4-phenylene vinylene)s with controlled repeat units via combined olefin metathesis and Wittig-type coupling”  
*Org. Lett.*, **15**, 1618-1621(2013).
- 32) T. Nishiuchi, K. Tanaka, Y. Kuwatani, J. Sung, T. Nishinaga, D. Kim, M. Iyoda  
“Solvent-induced crystalline state emission and multichromism of a bent  $\pi$ -surface system composed of dibenzocyclooctatetraene units”  
*Chem. Eur. J.*, **19**, 4110–4116 (2013).
- 33) M. Tateno, M. Takase, M. Iyoda, K. Komatsu, T. Nishinaga  
“Steric control in the  $\pi$ -dimerization of oligothiophene radical cations annelated with bicyclo[2.2.2]octene units”  
*Chem. Eur. J.*, **19**, 5457–5467 (2013).
- 34) T. Nishinaga, T. Ohmae, K. Aita, M. Takase, M. Iyoda, T. Arai, Y. Kunugi  
“Antiaromatic planar cyclooctatetraene: a strategy for developing ambipolar semiconductors for field effect transistors”  
*Chem. Commun.*, **49**, 5354-5356 (2013).
- 35) M. Takase, T. Narita, W. Fujita, M. S. Asano, T. Nishinaga, H. Benten, K. Yoza, K. Müllen  
“Pyrrole-fused azacoronene family: The influence of replacement with dialkoxybenzenes on the optical and electronic properties in neutral and oxidized states”  
*J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 8031-8040 (2013).
- 36) M. Takase, A. Inabe, Y. Sugawara, W. Fujita, T. Nishinaga, K. Nomura  
“Donor-acceptor segregated paracyclophanes composed of naphthobipyrrole and stacked fluoroarenes”  
*Org. Lett.*, **15**, 3202-3205 (2013).
- 37) H. Chung, T. Narita, J. Yang, P. Kim, M. Takase, M. Iyoda, D. Kim  
“Structure-dependent electronic natures of star-shaped oligothiophenes probed by ensemble and single-molecule spectroscopy”  
*Chem. Eur. J.*, **19**, accepted (2013).
- 38) Y. Takii, A. Inagaki, K. Nomura  
“Synthesis, structural analysis of the hetero-bimetallic complexes  $\text{MMe}[(\text{O}-2,4\text{-tBu}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{-6-CH}_2)_2(\mu_2\text{-O}-2,4\text{-tBu}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{-6-CH}_2)\text{N}][\text{Me}_2\text{Al}(\mu_2\text{-OiPr})]$  [M = Zr, Hf] and their use in catalysis for ethylene polymerization”  
*Dalton Trans.*, in press (2013).

## 反応物理化学研究室

- 1) H. Sugimoto, A. Togashi, Y. Wada, M. Tomioka, T. Kodama, T. Wakabayashi, T. Majima, H. Shiromaru, "Formation of Carbon-Rich Molecules by Fast Ion Impact", QSEC アニュアルレポート 2012

## 有機合成化学研究室

- 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.

## 生物化学研究室

- 1) A Central Coupler for Recombination Initiation Linking Chromosome Architecture to S Phase Checkpoint. Miyoshi T, Ito M, Kugou K, Yamada S, Furuichi M, Oda A, Yamada T, **Hirota K**, Masai H, Ohta K. *Mol. Cell* **47** (5)722-733 (2012)
- 2) Interference in DNA replication can cause mitotic chromosomal breakage unassociated with double-strand breaks Fujita M, Sasanuma H, Yamamoto K.N, Harada H, Kurosawa A, Adachi N, Omura M, Hiraoka M, Takeda S, **Hirota K**. *PLOS ONE* (2013)
- 3) Structure-specific endonucleases Xpf and Mus81 play overlapping but essential roles in DNA repair by homologous recombination. Kikuchi, K, Narita, T., Van, P.T., Iijima, J., **Hirota, K**, Keka, I.S., Mohiuddin, Okawa, K., Hori, T., Fukagawa, T., Essers, J., Kanaar, R., Whitby, M.C., Sugawara, K., Taniguchi, Y., Kitagawa, K., and Takeda, S. *Cancer Research*, 2013.
- 4) Kaji H., Shikanai T., Sasaki-Sawa A., Wen H., Fujita M., Suzuki Y., Sugahara D., Sawaki H., Yamauchi Y., Shinkawa T., **Taoka M.**, Takahashi N., Isobe T., Narimatsu H. Large-scale identification of N-glycosylated proteins of mouse tissues and construction of a glycoprotein database, GlycoProtDB. *J Proteome Res.* **11**(9) 4553-66 (2012).
- 5) Asano T., **Taoka M.**, Shinkawa T., Yamauchi Y., Isobe T., Sato D. Identification of a cuticle protein with unique repeated motifs in the silkworm, *Bombyx mori*. *Insect Biochem Mol Biol.* **43**(4) 344-351 (2013).
- 6) Kimura T., Tsutsumi K., **Taoka M.**, Saito T., Masuda-Suzukake M., Ishiguro K., Plattner F., Uchida T., Isobe T., Hasegawa M., Hisanaga S. Isomerase Pin1 stimulates dephosphorylation of tau protein at cyclin-dependent kinase (Cdk5)-dependent Alzheimer phosphorylation sites. *J Biol Chem.* **288**(11) 7968-7977 (2013).

- 7) Ichimura T., **Taoka M.**, Shoji I., Kato H., Sato T., Hatakeyama S., Isobe T., Hachiya N. 14-3-3 proteins sequester a pool of soluble TRIM32 ubiquitin ligase to repress autoubiquitination and cytoplasmic body formation. *J Cell Sci.* (2013).

## 同位体化学研究室

### 原著論文

- 1) Shibano, K. Kubuki, S. Akiyama, K. Homonnay, Z. Kuzmann E. and Nishida, T. (2012), 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.
- 2) Masuda, H. Kubuki, S. Akiyama, K. and Nishida, T. (2012), 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.
- 3) Iwanuma, J. Kubuki, S. Akiyama, K. Isa, M. Shirai, N. Ebihara, M. and Nishida, T. (2012), 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.
- 4) Kubuki, S. Iwanuma, J. Akiyama, K. Mikuni, A. and Nishida, T. (2012), 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.
- 5) Furumoto, I. Kubuki, S. and Nishida, T. (2012), Mössbauer Study of Water-Resistive Conductive Vanadate Glass. *Radioisotopes*, **61**, 463-468.
- 6) Kubuki, S. Iwanuma, K. Akiyama, K. Homonnay, Z. Kuzmann, E. and Nishida, T. (2012),  $^{57}\text{Fe}$ -Mössbauer Study of Iron-Containing Soda-Lime Silicate Glass with COD Reducing Ability. *American Institute of Physics Conference Proceeding Series*, **1489**, 41-46, doi: 10.1063/1.4759472.
- 7) Kubuki, S. Masuda, H. and Nishida, T. (2012),  $^{57}\text{Fe}$ -Mössbauer Study of Conductive Vanadate glass with High Chemical Durability. *American Institute of Physics Conference Proceeding Series*, **1489**, 34-40, doi: 10.1063/1.4759471.
- 8) Kubuki, S. Iwanuma, J. Akiyama, K. Homonnay, Z. Kuzmann, E. and Nishida, T. (2012), Water Cleaning Ability and Local Structure of Iron-Containing Soda-lime Silicate glass. *Hyperfine Interact.*, DOI: 10.1007/s10751-012-0655-y.
- 9) Kubuki, S. Masuda, H. Akiyama, K. Homonnay, Z. Kuzmann, E. and Nishida, T. (2012), Electrical Conductivity and Local Structure of Lithium Tin Iron Vanadate Glass. *Hyperfine Interact.*, DOI: 10.1007/s10751-012-0657-9.
- 10) Kubuki, S. Shibano, K. Akiyama, K. Zoltán, H. Kuzmann, E. Ristić, M. and Nishida, T. (2012), Decomposition Mechanism of Methylene Blue Caused by Metallic Iron-Maghemite Mixture. *Hyperfine*

*Interact.*, DOI 10.1007/s10751-012-0672-x.

- 11) Kuzmann, E. Stichleutner, S. Sápi, A. Klencsár, Z. Oshtrakh, M. I. Semionkin, V. A. Kubuki, S. Homonnay and Z. Varga, L. K. (2012), Mössbauer Study of FINEMET with different Permeability. *Hyperfine Interact.*, DOI 10.1007/s10751-012-0711-7.
- 12) Hidaka, M. Takeuchi, K. Wijesundera, R. P. Kumara, L. S. R. Sugihara, S. Momoshima, N. Kubuki, S. Sung N. E. (2012), Structural and electronic properties of iron oxides in the celadon glazes. *Cerâmica*, **58**, 534-541.
- 13) Akiyama, K Hamano, T. Nakanishi, Y. Takeuchi, E. Noda, S. Wang, Z. Kubuki, S. Shinohara, H. (2012), Non-HPLC Rapid Separation of Metallofullerenes and Empty Cages with TiCl<sub>4</sub> Lewis Acid, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 9762-9767.
- 14) Wang, Z. Nakanishi, Y. Noda, S. Akiyama, K. Shinohara, H. (2012), The Origin and Mechanism of Non-HPLC Purification of Metallofullerenes with TiCl<sub>4</sub>, *J. Phys. Chem. C*, **116**, 25563-25567.
- 15) Kubuki, S. Shibano, K. Akiyama, K. Zoltán, H. Kuzmann, E. Ristić, M. and Nishida, T. (2013), Decomposition of Trichloroethylene (TCE) Accompanying Oxidation of Fe<sup>0</sup> in Iron-Iron Oxide Mixture Detected by <sup>57</sup>Fe-Mössbauer Spectroscopy. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **295**, 23-30, DOI : 10.1007/s10967-012-1933-5.
- 16) Kubuki, S. Masuda, H. and Nishida, T. (2013), Characterization of Electrically Conductive Vanadate Glass Containing Tungsten Oxide. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **295**, 1123-1128, DOI: 10.1007/s10967-012-1887-7.
- 17) Shibano, K. Kubuki, S. Akiyama, K. Homonnay, Z. Kuzmann, E. Ristić, M. and Nishida, T. (2013), Oxidation Mechanism of Fe<sup>0</sup> in Fe<sup>0</sup>-Iron Oxide Mixture in Methylene Blue Leaching Test. *Proc. Spec. Res. Meet. "Science and Engineering of Unstable Nuclei and Their Uses on Condensed Matter Physics"*, 77-80.
- 18) Masuda, H. Kubuki, S. Akiyama, K. Zsabka, P. Homonnay, Z. Kuzmann, E. and Nishida, T. (2013), <sup>57</sup>Fe- and <sup>119</sup>Sn-Mössbauer studies of Electrically Conductive New Vanadate Glass. *Proc. Spec. Res. Meet. "Science and Engineering of Unstable Nuclei and Their Uses on Condensed Matter Physics"*, 25-29.
- 19) Kubuki, S. Matsuda, K. Akiyama, K. Homonnay, Z. Katalin, S. Kuzmann, E. and Nishida, T. (2013), Enhancement of Electrical Conductivity and Chemical Durability of 20R<sub>2</sub>O•10Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>•xWO<sub>3</sub>•(70-x)V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glass (R= Na, K) Caused by Structural Relaxation. *J. Non-Cryst. Solids*, **378**, 227-233.
- 20) Kubuki, S. Matsuda, K. Akiyama, K. and Nishida, T.(2013), <sup>57</sup>Fe-Mössbauer Study of Electrically Conductive Alkaline Iron Vanadate Glasses. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, DOI: 10.1007/s10967-013-2748-8.
- 21) Lengyel, A. Kuzmann, E. Homonnay, Z. Várhelyi Jr, Cs. Klencsár, Z. Kubuki, S. Szalay R. and Várhelyi, Cs. (2013) Mössbauer Study of Novel Iron(II)-Dioxime Complex with Branching Alkyl Chains. *Hyperfine Interact.*, accepted.
- 22) Matsuda, K. Kubuki, S. Akiyama, K. Homonnay, Z. Kuzmann, E. and Nishida T. (2013), Electrical Conductivity and Local Structure of Lithium Iron Tungsten Vanadate Glass. *Hyperfine Interact.*,

accepted.

- 23) Takahashi, Y. Kubuki, S. Akiyama, K. Homonnay, Z. Kuzmann, E. Sinko, K. Ristić, M. and Nishida T. (2013), Visible Light Activated Photo-Catalytic Effect and Local Structure of Iron Silicate Glass Prepared by Sol-Gel Method. *Hyperfine Interact.*, accepted.
- 24) Shibano, K. Kubuki, S. Akiyama, K. Homonnay, Z. Kuzmann, E. Kurehula, S. Ristić, M. and Nishida T. (2013), Local Structure and Water Cleaning Ability of Iron Oxide Nanoparticles Prepared by Hydrothermal Reaction. *Hyperfine Interact.*, accepted.
- 25) Kubuki, S. Masuda, H. Matsuda, K. Akiyama, K. Zsabka, P. Homonnay, Z. Kuzmann, E. Kitajo, A. Okada, S. and Nishida T. (2013), Mössbauer Study of New Vanadate Glass with Large Charge-Discharge Capacity. *Hyperfine Interact.*, accepted.
- 26) Sinkó, K. Kubuki, S. and Peterlik. H. (2013), Various Three-Dimensional Structures connected by Al–O/OH/Acetate–Al bonds. *Inorganic Chemistry*, accepted.

## 総説

- 1) 西田哲明・久富木志郎 (2013), 導電性と耐水性に優れた新しい酸化物ガラスの開発, 技術総合誌「OHM」, 100(1), pp.8-9.
- 2) Nishida, T. and Kubuki, S. (2013), Mössbauer Study of New Electrically Conductive Oxide Glass (Ch. 33) in Mössbauer Spectroscopy: Applications in Chemistry, Biology, Nanotechnology, Industry, and Environment. ed. Sharma, V. K. Klingelhofer, G. and Nishida, T. Wiley STM (NJ, U.S.A.), in press.
- 3) Kubuki, S. and Nishida, T. (2013), Water Purification and Characterization of Recycled Iron-Silicate Glass (Ch. 39) in Mössbauer Spectroscopy: Applications in Chemistry, Biology, Nanotechnology, Industry, and Environment. ed. Sharma, V. K. Klingelhofer, G. and Nishida, T. Wiley STM (NJ, U.S.A.), in press.
- 4) 久富木志郎・西田哲明 (2013), 連載講座 メスバウアー分光法を用いた新規導電ガラスの局所構造解析. *Radioisotope*, accepted.
- 5) Kubuki, S. and Nishida, T. (2013), Remarkable Increase in the Electrical Conductivity of Vanadate Glass Caused by Structural Relaxation, Altering Materials Properties, accepted.

## 生命科学コース

### 神経分子機能研究室

- 1) 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.* 2012 Jul 15;125(Pt 14):3421-3429.
- 2) 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
- 3) 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.

- 4) 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.
- 5) 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.
- 6) Hisanaga S., Asada A. Cdk5-induced neuronal cell death: the activation of the conventional Rb-E2F G1 pathway in post-mitotic neurons. *Cell Cycle News & Views*, 11, 2049, 2012.7.
- 7) 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.

## 植物環境応答研究室

- 1) Sato, Y. and A. Kadota (2012) Fluorescence time-lapse imaging system equipped with a microbeam irradiator revealed a unique actin-based mechanism for chloroplast movement. *Plant Morphology* 24: 19-22

## 都市環境学部

### 分子応用化学コース

#### 材料設計化学研究室(金村研究室)

- 1) Shuhei Nagayama, Koichi Kajihara, Kiyoshi Kanamura, Synthesis of nanocrystalline LaF<sub>3</sub> doped silica glasses by hydrofluoric acid catalyzed sol-gel process, *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, Vol. 177, 2012, pp. 510-514.
- 2) Kazuomi Yoshima, Hirokazu Munakata, Kiyoshi Kanamura, Fabrication of micro lithium-ion battery with 3D anode and 3D cathode by using polymer wall, *Journal of Power Sources*, Vol. 208, 2012, pp.404-408.
- 3) Masaki Matsui, Kaoru Dokko, Yasuhiro Akita, Hirokazu Munakata, Kiyoshi Kanamura, Surface layer formation of LiCoO<sub>2</sub> thin film electrodes in non-aqueous electrolyte containing lithium bis(oxalate)borate, *Journal of Power Sources*, Vol. 210, 2012, pp.60-66.
- 4) Hirokazu Munakata, Bunpei Takemura, Takamitsu Saito, Kiyoshi Kanamura, Evaluation of real performance of LiFePO<sub>4</sub> by using single particle technique, *Journal of Power Sources*, Vol. 217, 2012, pp.444-448.
- 5) Jin-Hee MOON, Hirokazu MUNAKATA, Koichi KAJIHARA, Kiyoshi KANAMURA, Hydrothermal Synthesis of Manganese Dioxide Nanoparticles as Cathode Material for Rechargeable Batteries, *Electrochemistry*, Vol. 81, 2013, pp.2-6.

## 分子物性化学研究室(吉田研究室)

- 1) 内閣府除染実証試験 「ウェットブラストによる道路除染」 (実施期間 2012 年 1~2 月)  
<http://www.aec.go.jp/jicst/NC/iinkai/teirei/siryu2012/siryu12/siryu1-3.pdf>
- 2) 環境省除染実証試験 「ウェットブラストによる汚染がれきの自動除染システム」(実施期間 2012 年 7~8 月) [http://www.jaea.go.jp/fukushima/techdemo/h23/appendix\\_1.pdf](http://www.jaea.go.jp/fukushima/techdemo/h23/appendix_1.pdf)
- 3) ウェットブラスト除染技術の実証, 松原幸人、村山一成、吉田博久、伊芸滋光, デコミッションング技報 環境回復技術開発 特集号, 公益財団法人原子力バックエンド推進センター, P12-18 (2013)

## 分子変換化学研究室(井上研究室)

- 1) “Visible light-induced reduction of carbon dioxide sensitized by a porphyrin–rhenium dyad metal complex on p-type semiconducting NiO as the reduction terminal end of an artificial photosynthetic system”  
Youki Kou, Shogo Nakatani, Gen Sunagawa, Yasuyuki Tachikawa, Dai Masui, Tetsuya Shimada, Shinsuke Takagi, Donald A. Tryk, Yu Nabetani, Hiroshi Tachibana, Haruo Inoue *J. Catal.* **2013**, *in press*. (DOI: 10.1016/j.jcat.2013.03.025)
- 2) “High Density Intercalation of Porphyrin into Transparent Clay Membrane without Aggregation”  
Takuya Fujimura, Tetsuya Shimada, Satoshi Hamatani, Shingo Onodera, Ryo Sasai, Haruo Inoue, and Shinsuke Takagi *Langmuir* **2013**, *29*, 5060–5065.
- 3) “An artificial muscle model unit based on inorganic nanosheet sliding by photochemical reaction”  
Yu Nabetani, Hazuki Takamura, Yuika Hayasaka, Shin Sasamoto, Yoshihiko Tanamura, Tetsuya Shimada, Dai Masui, Shinsuke Takagi, Hiroshi Tachibana, Zhiwei Tong and Haruo Inoue *Nanoscale* **2013**, *5*, 3128-3193.
- 4) “Size-Matching Effect on Inorganic Nanosheets: Control of Distance, Alignment, and Orientation of Molecular Adsorption as a Bottom-Up Methodology for Nanomaterials”  
Shinsuke Takagi, Tetsuya Shimada, Yohei Ishida, Takuya Fujimura, Dai Masui, Hiroshi Tachibana, Miharuru Eguchi, and Haruo Inoue *Langmuir* **2013**, *29*, 2108–2119.

## 分子変換化学研究室(高木研究室)

- 1) Y. Ishida, D. Masui, H. Tachibana, H. Inoue, T. Shimada, S. Takagi, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **4**, 811-816 (2012).
- 2) Y. Ishida, T. Fujimura, D. Masui, T. Shimada, H. Tachibana, H. Inoue, S. Takagi, *Clay Science* **15**, 169-174 (2012).
- 3) T. Eyama, Y. Yogo, T. Fujimura, D. Masui, T. Shimada, H. Tachibana, H. Inoue, S. Takagi, *Clay Minerals* **47**, 243-250 (2012).
- 4) Y. Ishida, D. Masui, T. Shimada, H. Tachibana, H. Inoue, S. Takagi, *J. Phys. Chem. C* **116**, 7879-7885 (2012).
- 5) S. Hagiwara, Y. Ishida, D. Masui, T. Shimada, S. Takagi, *Tetrahedron Lett.* **53**, 5800-5802 (2012).
- 6) Y. Ishida, T. Shimada, H. Tachibana, H. Inoue, S. Takagi, *J. Phys. Chem. A* **116**, 12065–12072 (2012).

- 7) T. Fujimura, Y. Misaki, D. Masui, T. Shimada, S. Takagi, *Clay Science* **16**, 121-125 (2012).
- 8) T. Shimada, S. Hamatani, S. Onodera, Y. Ishida, H. Inoue, S. Takagi, *Res. Chem. Intermed.* **39**, 269-278 (2013).
- 9) S. Takagi, T. Shimada, Y. Ishida, T. Fujimura, D. Masui, H. Tachibana, M. Eguchi, H. Inoue, *Langmuir* **29**, 2108-2119 (2013).
- 10) T. Tsukamoto, T. Shimada, S. Takagi, *J. Phys. Chem. C* **117**, 2774-2779 (2013).
- 11) Y. Ishida, R. Kulasekharan, T. Shimada, S. Takagi, V. Ramamurthy, *Langmuir* **29**, 1748-1753 (2013).
- 12) T. Fujimura, T. Shimada, S. Hamatani, S. Onodera, R. Sasai, H. Inoue, S. Takagi, *Langmuir* **29**, 5060-5065 (2013).
- 13) S. Hagiwara, Y. Ishida, D. Masui, T. Shimada, S. Takagi, *Clay Science*, in press.

## 材料設計化学研究室(春田研究室)

- 1) Metal oxide-catalyzed ammoxidation of alcohols to nitriles and promotion effect of gold nanoparticles for one-pot amide synthesis  
T. Ishida, H. Watanabe, T. Takei, A. Hamasaki, M. Tokunaga, M. Haruta  
*Appl. Catal. A: Gen.* **425-426**, 85-90 (2012)

## 環境調和・材料化学研究室(久保研究室)

- 1) K. Otsuka, T. Kondo, R. Nishiyabu, and Y. Kubo, Solvent-manipulated guest binding and signaling of a fluorescent resorcin[4]arene cavitand with 1,3,2-benzodiazaboryl D- $\pi$ -A conjugation flaps, *J. Org. Chem.*, **2013**, *78*, 7782-5787.
- 2) S. Ozawa, R. Nishiyabu, and Y. Kubo, Nanospherical aggregation of isothiuronium-terminated amphiphilic polythiophene: Preparation and vapor-phase detection of volatile organic compounds, *J. Nanosci. Nanotech., Special issue on Nanotechnology for Sensing*, accepted.
- 3) Y. Liu, T. Minami, R. Nishiyabu, Z. Wang, and P. Anzenbacher, Sensing of carboxylate drugs in urine by a supramolecular sensor array, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 7705-7712.
- 4) P. Anzenbacher, Jr., Y. Liu, M. A. Palacios, T. Minami, Z. Wang, and R. Nishiyabu, Leveraging material properties in fluorescence anion sensor arrays: A general approach, *Chem. Eur. J.*, **2013**, *19*, 8497-8506.
- 5) S. D. Bull, M. G. Davidson, J. M. H. van den Elsen, J. S. Fossey, A. T. A. Jenkins, Y.-B. Jiang, Y. Kubo, F. Marken, K. Sakurai, J. Zhao, and T. D. James, Exploiting the reversible covalent bonding of boronic acids: recognition, sensing, and assembly, *Acc. Chem. Res.*, **2013**, *46*, 312-326.
- 6) T. Minami, N. A. Esipenko, B. Zhang, M. E. Kozelkova, L. Isaacs, R. Nishiyabu, Y. Kubo, and P. Anzenbacher, Jr., Supramolecular sensor for cancer-associated nitrosamines, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 20021-20024.
- 7) Y. Matsushima, R. Nishiyabu, N. Takanashi, M. Haruta, H. Kimura, and Y. Kubo, Boronate self-assemblies with embedded Au nanoparticles; preparation, characterization and their catalytic activities for the reduction of nitroaromatic compounds, *J. Mater. Chem.*, **2012**, *22*, 24124-24131.
- 8) R. Nishiyabu, H. Kobayashi, and Y. Kubo, Dansyl-containing boronate hydrogel films as fluorescent chemosensor of copper ions in water, *RSC Adv.*, **2012**, *2*, 6555-6561.



- 9) 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.
- 10) K. Saito, R. Nishiyabu, M. Iyoda, and Y. Kubo, Gold nanoparticle-templated assembly of oligothiophenes; preparation and film properties, *Tetrahedron*, **2011**, *67*, 9685–9689.
- 11) Y. Kubo, K. Watanabe, R. Nishiyabu, R. Hata, A. Murakami, T. Shoda, and H. Ota, Near-infrared absorbing boron-dibenzopyrromethenes that serve as light-harvesting sensitizers for polymeric solar cells, *Org. Lett.*, **2011**, *13*, 4574–4577.
- 12) T. Minami and Y. Kubo, Selective anion-induced helical aggregation of chiral amphiphilic polythiophenes with isothiuronium-appended pendants, *Supramol. Chem.* **2011**, *23*, 13–18.

## 機能システム化学研究室(川上研究室)

### ・研究論文

- (1) Naoko Seki, Takuma Arai, Yoshiaki Suzuki, and Hiroyoshi Kawakami, “Novel polyimide-based electrospun carbon nanofibers prepared using ion-beam irradiation”, *Polymer*, **53**, 2062-2067 (2012).
- (2) Katsuya Sode, Tomoki Sato, Manabu Tanaka, Yoshiaki Suzuki, and Hiroyoshi Kawakami, “Carbon Nanofibers Prepared from Electrospun Polyimide, Polysulfone, and Polyacrylonitrile Nanofibers by Ion-beam Irradiation”, *Polymer Journal*, in press (DOI: 10.1038/pj.2013.56).

### ・学会発表

- (1) 佐藤共喜, 田中学, 川上浩良, ポリイミドナノファイバーの力学特性と高分子構造の相関, 第61回高分子学会年次大会(パシフィコ横浜), 予稿集, p.1452(2012年5月).
- (2) M. Tanaka, K. Sode, T. Sato, Y. Suzuki, and H. Kawakami, Conductivity of Electrospun Polymer Nanofibers by Ion-irradiation, IUMRS-International Conference on Electronic Materials (IUMRS-ICEM 2012), (パシフィコ横浜) (2012年9月) (Invited Lecture).
- (3) 佐藤共喜, 田中学, 川上浩良, エレクトロスピンニング法によるコアシェル型ブランチナノファイバー膜の作製とその物性評価, 膜シンポジウム 2012 (神戸大学百年記念館), 予稿集, p.117 (2012年11月).

## 地理環境コース

### 地形・地質学研究室

#### (研究論文)

- 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) Hayashizaki, R. and Shirai, M. 2012. Report on the tsunami deposits caused by The 2011 off the Pacific coast of Tohoku Earthquake in the Soma region, Fukushima Prefecture, northeast Japan. *Geographical Reports of Tokyo Metropolitan University* 47: 1-10.
- 3) Shirai, M. and Hayashizaki, R. 2013. Transport process of sand grains from fluvial to deep marine regions

estimated by luminescence of feldspar: example from the Kumano area, central Japan. *Island Arc*, 22, 242–257.

(学会発表)

- 1) 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.
- 2) 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.
- 3) 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.
- 4) 白井正明・伊藤拓馬・大村亜希子 2012. 遠州トラフ表層堆積物の過去約 100 年間の堆積速度. 日本地球惑星科学連合 2012 年大会予稿集: HGC036-05 (CD-ROM), 5 月, 幕張.
- 5) 白井正明・伊藤拓馬・大村亜希子 2012. 熊野トラフ表層堆積物より見出された過去約 100 年間の堆積速度変化. 日本堆積学会 2012 年札幌大会講演要旨集: 46, 6 月, 札幌.
- 6) 白井 正明・林崎 涼・宇津川 喬子・向山 康利貴・村岸 純 2012. 仙台空港周辺の海浜で見出された東北地方太平洋沖地震津波により形成されたと考えられる堆積物. 日本地球惑星科学連合 2012 年大会予稿集: MIS25-P01 (CD-ROM), 5 月, 幕張.
- 7) 林崎 涼・白井正明・村岸 純 2012. 福島県新地町釣師浜の後浜で確認された東北地方太平洋沖地震津波により形成されたと考えられる堆積物. 日本地球惑星科学連合 2012 年大会予稿集: MIS25-P02 (CD-ROM), 5 月, 幕張.
- 8) Hayashizaki, R. and Shirai, M. 2012. Tsunami deposits caused by the March 2011 Tohoku-oki Tsunami in the Soma region, Fukushima Prefecture, northeast Japan. *Proceedings of AGU Fall Meeting 2012*: NH43B-1640, December, San Francisco.

## 人間健康科学研究科

### 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

- 1) Manabe Y, Gollisch KSC, Holton L, Kim Y, Brandauer J, Fujii NL, Hirshman MF, Goodyear LJ. Exercise training-induced adaptations associated with increases in skeletal muscle glycogen content. *FEBS J.*, 280(3):916-926, 2013
- 2) Tsuchiya M\*, Manabe Y\* (\*contributed equally), Yamada K, Furuichi Y, Hosaka M, Fujii NL. Chronic exercise enhances insulin secretion ability of pancreatic islets without change in insulin content in non-diabetic rats. *Biochem.Biophys.Res.Commun.*, 430(2):676-682, 2013
- 3) Manabe Y, Miyatake S, Takagi M, Nakamura M, Okeda A, Nakano T, Hirshman MF, Goodyear LJ, Fujii NL. Characterization of an Acute Muscle Contraction Model using Cultured C2C12 Myotubes. *PLoS ONE*,7(12):e52592, 2012

- 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.*, 403(7):1863-1867, 2012
- 5) Henstridge DC, Bruce CR, Pang CP, Lancaster GI, Allen TL, Estevez E, Gardner T, Weir JM, Meikle PJ, Lam KS, Xu A, Fujii N, Goodyear LJ, Febbraio MA. Skeletal muscle-specific overproduction of constitutively activated c-Jun N-terminal kinase (JNK) induces insulin resistance in mice. *Diabetologia*. 55(10):2769-2778. 2012
- 6) Goto-Inoue N, Setou M, Fujii NL. Visualization of metabolite change in skeletal muscle by contraction using imaging mass spectrometry. *J.Phys.Fit.Sport.Med.*, 1(2): 347-350. 2012
- 7) Manabe Y, Miyataka S, Takagi M. Myokines: Do they really exist?. *J.Phys.Fit.Sport.Med.*, 1(1) 51-58, 2012
- 8) Toyoda T, An D, Witzcak 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.
- 9) 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.
- 10) 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
- 11) 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
- 12) 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
- 13) 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.
- 14) 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.

- 15) 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.
- 16) 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.
- 17) Matsumura S, Yoneda T, Aki S, Eguchi A, Manabe Y, Tsuzuki S, Inoue K, Fushiki T., Intragastric 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.