

神戸大学研究基盤センター

若手フロンティア研究会 2007 概要集

2007年12月18日(火)

神大会館 2Fホワイエ

プログラム：午後1時30分～午後4時30分
ポスターセッション
懇談会
最優秀ポスター賞などの表彰式

表彰：
最優秀ポスター賞1件、優秀ポスター賞3件(各部門)
について表彰(賞状、および副賞贈呈)

発表プログラム

P001 [機器分析部門]

超高压下における斜長石の非晶質化
理学研究科 博士前期課程 地球惑星科学専攻
近藤瞳

P002 [アイソトープ部門]

植物性食品成分であるフラボノイドがダイオキシン受容体に及ぼす影響
自然科学研究科 博士後期課程 生命機構科学専攻
向井理恵

P003 [機器分析部門]

MIM 構造中に埋め込まれた色素の発光特性
自然科学研究科 博士前期課程 電気電子工学専攻
鎌田友佳

P004 [機器分析部門]

Effects of molecular orientation on surface-plasmon-coupled emission patterns
Department of Electrical and Electronic Engineering, Graduate School of Engineering
Hoang Minh Hiep

P005 [極低温部門]

積層量子ドットの励起子発光制御
自然科学研究科 博士前期課程 電気電子工学専攻
中谷浩彰

P006 [極低温部門]

CdTe/Cd_{0.75}Mn_{0.25}Te 分数層超格子における異方的な磁気光学効果
自然科学研究科 博士後期課程 情報・電子科学専攻
原田幸弘

P007 [アイソトープ部門]

ダイズ根粒菌の転写因子 NodD1 の活性化機構: 可溶化と安定化
農学研究科 博士前期課程 生命機能科学専攻
高田洋平

P008 [アイソトープ部門]

茶のインスリン抵抗性改善と作用機構について
自然科学研究科 博士前期課程 生物機能化学専攻
田中 彰人

P009 [極低温部門]

バナジウム酸塩 Mn₃Fe₄V₆O₂₄ の高周波 ESR
理学研究科 博士後期課程 物理学専攻
張衛民

P010 [機器分析部門]

界面活性剤溶液の抵抗低減効果と時間特性について
工学研究科 博士前期課程 応用化学専攻
渡辺啓文

P011 [極低温部門]

界面活性剤を添加したトリメチロールエタン水溶液の応力緩和挙動
自然科学研究科 博士前期課程 応用科学専攻
和田憲英

P 0 1 2 [機器分析部門]

液-液界面を反応場とする液相析出プロセス

工学研究科 博士前期課程 応用化学専攻

榊原康之

P 0 1 3 [機器分析部門]

金属酸化物/非水系リチウム電解質溶液共存系におけるイオン移動

工学研究科 博士前期課程 応用化学専攻

林 裕介

P 0 1 4 [機器分析部門]

液相析出法による酸化ニッケル薄膜の合成

工学研究科 博士前期課程 応用化学専攻

細川明信

P 0 1 5 [機器分析部門]

液相析出法による有機物 / 酸化チタンコンポジット薄膜の作製及び評価

工学研究科 博士前期課程 応用化学専攻

児玉康朗

P 0 1 6 [機器分析部門]

溶融塩電気化学反応の実験室系その場 X 線回折測定

工学研究科 博士前期課程 応用化学専攻

細川 眞

P 0 1 7 [機器分析部門]

含水・無水石膏への衝突による塵生成の実験的研究

自然科学研究科 博士前期課程 地球惑星科学専攻

小倉尚也

P 0 1 8 [機器分析部門]

液相析出(LPD)法を用いた金属酸化物構造体の作製

工学研究科 博士前期課程 応用化学専攻

野本祐輝

P 0 1 9 [極低温部門]

50T 超強磁場 ESR 測定システムの開発と応用

自然科学研究科 博士前期課程 物理学専攻

友尾水樹

P 0 2 0 [機器分析部門]

チオフェン誘導体の親電子置換反応を利用するチエニル白金(II)錯体の合成

工学研究科 博士前期課程 応用化学専攻

古川博敏

P 0 2 1 [極低温部門]

三本鎖磁性体 $\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4$ の高周波 ESR 測定

自然科学研究科 博士前期課程 物理学専攻

山本祐司

P 0 2 2 [機器分析部門]

コバルト含有ホウ酸塩ガラス/h-BN 混合系に対する焼成温度効果

工学研究科 博士前期課程 応用化学専攻

藤原翔平

P 0 2 3 [極低温部門]

強磁場高周波 ESR から見る天然鉱物磁性
自然科学研究科 博士前期課程 物理学専攻
造田法弥

P 0 2 4 [極低温部門]

特異な磁気構造を持つ八ニカム格子反強磁性体 $\text{InCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$ の強磁場 ESR 測定
自然科学研究科 博士前期課程
和田秀雄

P 0 2 5 [機器分析部門]

CO_2 吸収した Li_2TiO_3 の double shell 構造の分析
海事科学研究科 博士前期課程 海事科学専攻
河津翔

P 0 2 6 [機器分析部門]

CM コンドライトのリムにおける水質変成の影響
理学研究科 博士前期課程 地球惑星科学専攻
前田誠

P 0 2 7 [機器分析部門]

MIM 構造のモードを利用した色素の発光増強
工学研究科 電気電子工学専攻
林 真一

P 0 2 8 [極低温部門]

有機物低次元磁性体 $\text{EtMe}_3\text{P}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ の ESR 測定
理学研究科 博士前期課程
吉田喬久

P 0 2 9 [極低温部門]

分子性スピラダー物質 $[\text{Ph}(\text{NH}_3)]([\text{18}]\text{crown-6})[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ の不純物効果
理学研究科 博士前期課程 物理学専攻
朝倉淳

P 0 3 0 [機器分析部門]

ポリアニリン / 白金担持カーボンコンポジットの調製
工学研究科 博士前期課程 応用化学専攻
宮地良和

P 0 3 1 [極低温部門]

高圧下反射測定によるゲルマニウムの圧力誘起金属絶縁体転移の電子状態の研究
自然科学研究科 博士前期課程 物理学専攻
飯塚健三

P 0 3 2 [極低温部門]

圧力下での重い電子系化合物 LiV_2O_4 の光学応答
自然科学研究科 博士前期課程 物理学専攻
島井幸太郎

P 0 3 3 [機器分析部門]

摩擦転写法によるフルオレン-チオフェンコポリマー薄膜の作製と評価
自然科学研究科 博士前期課程 応用化学専攻
加藤哲裕

P 0 3 4 [極低温部門]

マイクロカンチレバーを用いた高感度 ESR 測定法の開発

理学研究科 博士前期課程 物理学専攻

水野議覚

P 0 3 5 [極低温部門]

Versatile and Mild Synthesis of Di and tri-saccharidic 2, 3- Eno- pyranosyl Cyanides by Pd(OAc)₂ Catalyzed Cyanation of Per- *O*-acetyl-glycals with Me₃SiCN

Department of Chemistry, Graduate School of Science

Qitao Tan

P 0 3 6 [極低温部門]

活性炭 酸素系による第二級ベンジルアルコールの酸化反応

理学研究科 博士前期課程 化学専攻

佐野友紀

P 0 3 7 [極低温部門]

活性炭 酸素系を利用した酸化的芳香族化によるインドール誘導体とベンゾアゾールの効率的合成

理学研究科 博士前期課程 化学専攻

野村由紀子

P 0 3 8 [極低温部門]

New Palladium-imidazole and Imidazoline Complexes :Structures and Reactivity in Coupling Reaction

理学研究科 博士後期課程 化学専攻

Zhibin Gan

P 0 3 9 [機器分析部門]

金ナノ粒子の新しい合成法

工学研究科 博士後期課程 応用化学専攻

杉江敦司

P 0 4 0 [機器分析部門]

ブタ着床前胚におけるタイトジャンクション関連タンパク質の発現性

自然科学研究科 博士後期課程 資源生命科学専攻

許 尚丹

P 0 4 1 [機器分析部門]

(CaO/Sr/Pd)_n/CaO/Sr/Pd 多層膜試料の重水素透過による核変換の検証

海事科学研究科 博士前期課程 海事科学専攻

山口竜弥

P 0 4 2 [極低温部門]

新規クリプタンド状ポルフィリノイドの合成とそのバインディング特性

理学研究科 博士前期課程 化学専攻

西中健

P 0 4 3 [機器分析部門]

多波長多重記録動作を目指した新規二官能性フォトクロミック化合物の合成とその光学特性

工学研究科 博士前期課程 応用化学専攻

小野陽子

P 0 4 4 [極低温部門]

calix[8]phyrin 金属錯体の合成と構造

理学研究科 博士前期課程 化学専攻

久永聡

P 0 4 5 [機器分析部門]

イオンビームグラフト重合法を用いた多層膜ポリマーの作製及びその加速器分析

海事科学研究科 博士前期課程 海事科学専攻

喜田康友

P 0 4 6 [機器分析部門]

ポリ(*p*-フェニレンテレフタルアミド)繊維を用いた自己補強型複合材料の創製

工学研究科 博士前期課程 応用化学専攻

磯川 翔

P 0 4 7 [極低温部門]

強磁場 ESR による $\text{LiMn}_2\text{O}_4\cdot\text{S}$ のヤンテラー効果の測定

理学研究科 理学専攻

日野俊一

P 0 4 8 [極低温部門]

充填スクッテルダイト化合物 $\text{CeRu}_4\text{As}_{12}$, $\text{CeOs}_4\text{As}_{12}$ の光学伝導度と電子状態

自然科学研究科 博士前期課程 物理学専攻

長野修平

P 0 4 9 [アイソトープ部門]

Characterization of *Zea mays* cytochrome b_{561} by site-directed mutagenesis

Department of Molecular Science and Material Engineering, Graduate School of Science and Technology

Md. Motiur Rahman

P 0 5 0 [アイソトープ部門]

ククミシンプロ配列の二次構造と自己阻害活性の相関

自然科学研究科 博士後期課程 生命機構科学専攻

中川真隆

P 0 5 1 [アイソトープ部門]

果実特異的遺伝子発現機構の解析と果実を用いたタンパク質発現システムの開発

自然科学研究科 博士前期課程 生物機能化学専攻

奥山 慎也

P 0 5 2 [アイソトープ部門]

植物三量体 G タンパク質と相互作用するタンパク質の解析

自然科学研究科 博士前期課程 生物機能化学専攻

奥井里依

P 0 5 3 [機器分析部門]

環境試料に対する加速器分析の適用

海事科学研究科 博士前期課程 海事科学専攻

畝原啓

P 0 5 4 [アイソトープ部門]

MECHANISM OF TRANSMEMBRANE ELECTRON TRANSFER CATALYZED BY THE CYTOCHROME b_{561} HOMOLOGUE TUMOR SUPPRESSOR

PROTEIN 101F6

Doctor Course in Chemistry - First Grade, Department of Chemistry

Mariam C. Recuenco

P 0 5 5 [アイソトープ部門]

Zea mays シトクロム b_{561} 膜貫通部位特異的変異体の発現と精製

理学研究科 博士前期課程 化学専攻

藤戸優充

P056 [極低温部門]

重い電子系化合物 YbXCu_4 ($X = \text{Au, Pd}$) の価数転移を伴う量子臨界現象

理学研究科 博士前期課程 物理学専攻

横山誠也

P057 [極低温部門]

重い電子系弱強磁性化合物 YbRhSb の Sb-NQR による研究

理学研究科 博士前期課程 物理学専攻

粟井佳樹

P058 [極低温部門]

充填スツテルライト化合物 $\text{SmRu}_4\text{P}_{12}$ の NMR/NQR

自然科学研究科 博士後期課程 数物科学専攻

正木了

P059 [機器分析部門]

ユウロピウム錯体溶液の蛍光挙動に対する溶存種の影響

工学研究科 博士前期課程 応用化学専攻

清水智子

P060 [機器分析部門]

脂肪族4級アンモニウムイオンからなるイオン液体の局所構造解析

工学研究科 博士課程前期 応用化学専攻

箕輪 剛

P061 [機器分析部門]

協同的基質認識能を有するテラーメイドレセプターの構築

自然科学研究科 修士課程 応用化学専攻

森拓也

P062 [機器分析部門]

水溶性ポルフィリンを用いたタンパク質認識インプリント材料の開発

自然科学研究科 修士課程 応用化学専攻

税所亮太

P063 [アイソトープ部門]

緑色培養細胞の光独立栄養培養法の改良と細胞特性の解析

農学研究科 博士前期課程 生命機能科学専攻

李棟梁

P064 [アイソトープ部門]

シロイヌナズナ 5 -ALA デヒドラターゼの生理機能および酵素学的性質の解析

自然科学研究科 博士前期課程 生物機能化学専攻

天尾雅

P065 [機器分析部門]

Photoswitching of Photochromic Diarylethene Using Bisazomethine Dye

自然科学研究科 分子物質科学専攻

木梨憲司

P066 [機器分析部門]

硫酸リチウム軽水溶液電気分解電極における Li 同位体比の核反応分析

海事科学研究科博士前期課程海事科学専攻

能見貴佳、山口竜弥、杉原拓磨、吉一仁、谷池晃、古山雄一、北村晃

超高压下における斜長石の非晶質化

理学研究科 博士前期課程 地球惑星科学専攻¹、北海道大・理²、大阪大・理³

近藤瞳¹、國方篤志¹、富岡尚敬¹、永井隆哉²、山中高光³、成田利治³

斜長石ガラス[albite (Ab: NaAlSi₃O₈) anorthite (An: CaAl₂Si₂O₈)]の存在は、隕石の衝撃程度を示すショックステージの主要な指標の1つであり、その生成圧力は衝撃回収実験から見積もられている(Stöffler et al. 1991)。しかし、隕石中のカンラン石の高圧相転移から、母天体における衝撃の圧力保持時間は10⁰秒程度(Ohtani et al. 2004)と見積もられているのに対し、衝撃回収実験における圧力保持時間は10⁻⁶秒と大きく異なっている。このため、衝撃回収実験では斜長石が非晶質化するのに十分な圧力保持時間が与えられず、実際の隕石中の斜長石ガラスの生成より、高い圧力を示している可能性がある。

本研究では、非晶質化圧力の時間依存性・化学組成依存性を検討するため、ダイヤモンドアンビルセル(DAC)を用いて、斜長石の粉末試料の静的高圧実験を行った。実験は室温で行い、それぞれ20, 27, 33, 37, 49GPa (Ab₉₉), 31, 34, 35GPa (Ab₈₉), 20, 25, 31GPa (Ab₄)まで加圧し、圧力を30分間保持した後、減圧した。DACから回収した試料はラマン分光(日本分光 NRS2100-F)、透過型電子顕微鏡(JEOL JEM-2010)による構造解析を行った。

Ab₉₉, Ab₈₉, Ab₄の非晶質化圧力は37, 34, 25GPa以下と見積もられ、斜長石のアルバイト成分が増加する程、非晶質化圧力は高くなることが明らかになった。これは衝撃回収実験における非晶質化圧力(Stöffler et al. 1986)と同様の傾向である。室温での静的高圧実験における非晶質化圧力と衝撃回収実験における非晶質化圧力は化学組成によらず、4GPa程度であり、有意な差は見受けられない。また、静的高圧実験では衝撃回収実験で見られるようなラメラ状の非晶質化は確認できず、単結晶のドメイン化を経て非晶質化が進行しているようである。これは、実験前の斜長石の粒子サイズの影響と考えられる。

植物性食品成分であるフラボノイドがダイオキシン受容体に及ぼす影響

自然科学研究科 博士後期課程 生命機構科学専攻

向井理恵、白井康仁、齋藤尚亮、吉田健一、芦田均

ダイオキシン受容体(Aryl hydrocarbon receptor, AhR)は細胞質に存在し、アゴニストが結合することで核移行して転写因子として働く。このAhRシグナル伝達経路はダイオキシン毒性に関わっていることが知られている。我々は、これまでに植物性食品成分であるフラボノイドがAhRの転写因子としての作用を抑制すると報告している。フラボノイドは基本骨格によっていくつかのサブクラスに分類されることから、本研究ではそれぞれのサブクラスごとのAhRシグナル伝達経路に及ぼす作用を調べた。まず、AhRcを含むラット肝臓細胞質画分にフラボノイドを作用させ、RIラベルされたAhRのアゴニスト([³H]-メチルコランスレン)の結合に対する阻害効果を検討した結果、フラボノイドのサブクラスのうちフラボンとフラボノールに属する化合物はアゴニスト結合を阻害するが、フラバノンとカテキンに属する化合物は阻害しなかった。次に、GFP-AhRを一過的に発現させたマウス肝腫瘍由来Hepa-1c1c7細胞を用いてフラボノイドの効果を検討したところ、フラボンとフラボノールに属する化合物はアゴニストによるAhRの核移行を抑制したが、フラバノンとカテキンに属する化合物は抑制しなかった。これらのことから、AhRシグナル伝達経路を抑制するフラボノイドはサブクラスごとに作用機構が異なることが明らかになった。

MIM 構造中に埋め込まれた色素の発光特性

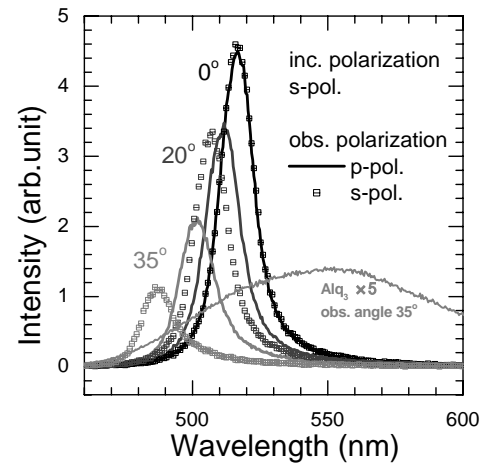
自然科学研究科 博士前期課程 電気電子工学専攻

鎌田友佳、藤井稔、林真至

一般に金属 誘電体界面における表面プラズモンポラリトン (SPP) は非輻射的模式であり、光と直接結合することが出来ない。ところが、金属 (M) 誘電体 (I) 金属 (M) からなる MIM 構造では、特異な輻射的 SPP モードが存在し、光と直接結合させることが可能である。本研究ではこの効果を用い、MIM 構造の I 層に蛍光色素を埋め込み、色素からの発光を外部に取り出すことを試みた。

本研究では、真空蒸着法により、ガラス基板上に Ag、MgF₂、Alq₃、MgF₂ 及び Ag をそれぞれ順に堆積させた試料を用いた。観測角を変化させて発光スペクトルを測定した結果を右図に示す。観測角が大きくなるにつれ、スペクトルが短波長側にシフトし、p-、s- 偏光成分に分裂する様子が見て取れる。このような観測角依存性は、理論から導き出した MIM 構造の SPP モードの分散関係の傾向とよく一致する。

また、Alq₃ のみのリファレンス試料と比較すると、それぞれの波長において、発光が 20 倍程度以上増強していることがわかる。これらの結果は、MIM 構造中の色素からの発光が十分な強度で外部に取り出せ、それらの発光波長や偏光を制御することが可能であることを示しており、透明電極を用いない有機 EL の実現などの光デバイスへの応用が期待できる。



Effects of molecular orientation on surface-plasmon-coupled emission patterns

Department of Electrical and Electronic Engineering, Graduate School of Engineering, Kobe University

Hoang Minh Hiep, Minoru Fujii, and Shinji Hayashi

We observed azimuthal distributions of surface-plasmon-coupled emission from thin layers of randomly oriented and oriented sexithiophene molecules deposited on 50-nm-thick Ag films. For the randomly oriented layer, we observed a uniform and isotropic cone of emission, showing that the surface plasmons are excited isotropically in all directions on the Ag surface. The emission pattern for the oriented layer exhibited a much stronger intensity along the direction of molecular orientation, showing that surface plasmons propagating parallel to the molecular orientation are excited most effectively. These results demonstrate that surface-plasmon-coupled emission provides a new simple approach to the determination of molecular orientation in thin films.

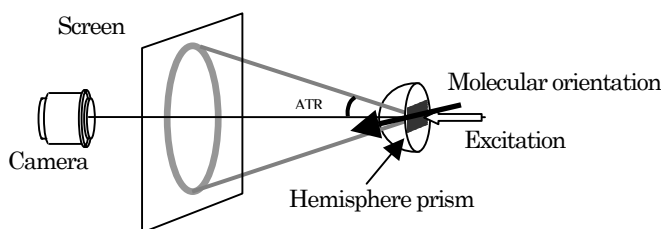


Fig.1: SPCE Experimental Setup

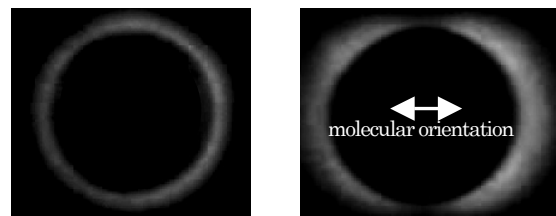


Fig. 2: Left: SPCE pattern as a cone for randomly oriented 6T thin film on 50-nm-thick Ag film. Right: SPCE pattern for oriented 6T thin film on 50-nm-thick Ag film

積層量子ドットの励起子発光制御

¹自然科学研究科 博士前期課程 電気電子工学専攻 (フォトリック材料研究室)

²情報通信研究機構

中谷浩彰¹、喜多隆¹、小島磨¹、和田修、赤羽浩一²、土屋昌弘²

近年、次世代高速光通信ネットワークの実現に向けて、自己形成量子ドット (QD) を用いた半導体光増幅器や光信号処理デバイスに関する研究が盛んに行われている。QD の光デバイスへの応用において、QD 密度の向上と発光 (PL) 特性の制御は重要な課題であり、この観点から QD 層の積層成長は、重要な技術であると考えられる。最近、スペーサー層で格子不整合歪みを補償することで QD の多層積層構造が報告されている。本研究では、様々なスペーサー層厚の多層積層 QD を試料として、QD の PL 特性をスペーサー層厚で制御することを目的に、PL スペクトルおよび PL 緩和ダイナミクスの測定を行った。端面偏光 PL 特性では、スペーサー層厚が薄くなるにつれて、積層方向の偏光である TM 成分の強度が、面内方向の偏光である TE 成分に対して、相対的に増強することがわかった。またスペーサー層厚が薄くなるにしたがい、PL 積分強度が減少し、さらに励起子の PL 減衰時間が長くなることがわかった。これらの結果はスペーサー層厚が薄い試料では、QD 間の積層方向の電子の包絡波動関数が広がり、励起子の遷移振動子強度が低下したことに起因していると考えられる。また温度の上昇により PL 減衰時間が長くなった。これは、励起子が活性化し、さらに大きく電子の包絡波動関数が広がることで、遷移振動子強度が低下することに起因していると考えられる。上記の結果は、多層積層 QD において、スペーサー層厚を制御することで、PL 特性を制御できることを示しており、QD デバイス開発に重要な知見を与えるものと考えている。

CdTe/Cd_{0.75}Mn_{0.25}Te 分数層超格子における異方的な磁気光学効果

自然科学研究科 博士後期課程 情報・電子科学専攻 (フォトリック材料研究室)

原田幸弘、喜多隆、和田修、安藤弘明¹、Henri Mariette²

(神戸大院工、¹甲南大理工、²CNRS)

近年、半導体中の電子のスピン自由度を制御することで電子の電荷自由度だけでは実現できない機能を発現させる、半導体スピンエレクトロニクスと呼ばれる分野の研究が盛んに行われている。化合物半導体の一部の陽イオンを磁性イオンに置換した(Cd,Mn)Teなどの希薄磁性半導体は、キャリアと局在磁性イオン間に相互作用 (*sp-d* 交換相互作用) が働くことによってスピンに依存した現象が顕著に現れるため、半導体スピンエレクトロニクス材料の有力な候補である。我々はこれまで、高密度な量子細線と等価なCdTe/Cd_{0.75}Mn_{0.25}Te分数層超格子 (Tilted SuperLattice: TSL) において、成長面内で異方的な磁気光学効果を観測してきた。CdTe/Cd_{0.75}Mn_{0.25}Te TSL では、Mn組成の成長面内での空間分布がキャリアの面内の閉じ込め効果と*sp-d* 交換相互作用の両方に影響を及ぼすと考えられる。そこで本研究では、多バンド有効質量近似を用いて、CdTe/Cd_{0.75}Mn_{0.25}Te TSLにおけるMn組成の空間分布がZeemanシフトと直線偏光度の磁場の印加方向異方性に与える影響を定量的に検討することを目的とした。

Mn 組成の平均値 (Mn_{ave}) と Mn 組成の変化量 (ΔMn) を変化させた計算結果により、Mn 組成の空間分布が正孔スピンの磁場方向への再配列に影響を与えることが明らかになった。また、 $Mn_{ave} = 0.125$ 、 $\Delta Mn = 0.020$ における多バンド有効質量近似を用いた計算結果は、CdTe/Cd_{0.75}Mn_{0.25}Te TSL における Zeeman シフトと直線偏光度の磁場の印加方向異方性の実験結果を定量的に再現した。

ダイズ根粒菌の転写因子 NodD1 の活性化機構：可溶化と安定化

農学研究科 博士前期課程 生命機能科学専攻

高田 洋平, 芦田 均, 吉田 健一

根粒菌はマメ科植物の根に侵入し、根粒を形成して共生窒素固定を行う。この共生関係樹立の第一段階は、植物の根から分泌されるフラボノイド類に転写因子 NodD が応答して活性化することである。これまでの研究によりダイズ根粒菌 *Sinorhizobium fredii* USDA191 は *nodD1, nodD2* の 2 種の *nodD* パラログを持つことがわかっており、少なくとも NodD1 がダイゼインなどによって活性化されることを確認した。*nodABC* プロモーターを含む DNA への NodD1 の結合はダイゼイン存在下で培養した細胞抽出物にのみ検出され、試験管内でダイゼインを添加しても活性化に寄与することはなかった。この結果からダイゼインによる NodD1 活性化には何らかの細胞内機能が必要であると示唆された。

タンパク質レベルでの NodD1 の発現を検討した結果、ダイゼイン存在下で培養した細胞抽出物に含まれる可溶性 NodD1 が顕著に増加することが示唆された。一方、同様の条件で培養した細胞で *nodD1* の転写を検討したが変化はなかった。さらに NodD1 活性化の途中でタンパク質の新規合成を停止して NodD1 を検出したところ、ダイゼイン存在下で可溶性 NodD1 の分解が抑制される傾向が観察された。これらの結果から NodD1 の活性化とはダイゼインによって可溶性 NodD1 が安定化することであると示唆された。

茶のインスリン抵抗性改善と作用機構について

自然科学研究科 博士前期課程 生物機能化学専攻

田中 彰人, 上田 学, 西海 信, 福田 伊津子, 吉田 健一, 芦田 均

【目的】肥満の進行は脂質代謝異常を引き起こし、インスリン抵抗性の発症を惹起する。我々はこれまでに茶の摂取が脂質代謝や糖代謝を改善することを既に明らかとしている。そこで本研究では、高脂肪食摂取によって誘発されるインスリン抵抗性に対する茶の効果とその作用機構を検討した。【方法】C57BL/6J マウス（4 週齢、雄性）を高脂肪食摂取群と対照食摂取群とに分け、さらに各群を水、緑茶、紅茶を摂取する群（Exp 1）、糖水または加糖紅茶を摂取する群（Exp 2）に分け、14 週間自由摂取させた。これらのマウスの血糖値、血漿脂質含量、筋肉及び白色脂肪組織のタンパク質の発現量や活性の変動を調べた。【結果及び考察】（Exp .1）インスリン応答性糖輸送担体（GLUT4）は細胞膜に移行して血糖を細胞内に取り込むが、高脂肪食摂取による肥満に伴い、筋肉組織における GLUT4 の発現量及び細胞膜への移行量が著しく減少し、インスリン抵抗性の発症が認められた。しかし、緑茶または紅茶摂取群ではこのインスリン抵抗性の発症が抑制されていた。（Exp .2）肥満とそれによって発症するインスリン抵抗性は、軽度の炎症を伴うことが知られている。茶の摂取はこれら炎症に関わる因子の発現及び活性を抑制することが明らかとなった。（Exp .3）最後に茶に比較的多く含まれるカテキンの一種である EGCG を 75 mg/kg BW となるように、マウス及びラットに経口投与した場合においても、筋肉において GLUT4 の膜移行の促進がみられた。これらのことから、茶は GLUT4 の細胞膜移行を促進させ、炎症を抑制することにより、インスリン抵抗性改善作用を示すことが明らかとなった。

バナジウム酸塩 $Mn_3Fe_4V_6O_{24}$ の高周波 ESR

理学研究科¹ 博士後期課程 物理学専攻 (極限物性物理学研究室)

神戸大分子フォトセ², 分子研³, Szczecin 工大⁴, Athens 大⁵

張衛民¹, 大久保晋², 太田仁², 中村敏和³, C. Rudowicz⁴, N. Guskos⁵

バナジウム酸化物 $Mn_3Fe_4V_6O_{24}$ は $Mn^{2+}(S=5/2, 3d^5)$ と $Fe^{3+}(S=5/2, 3d^5)$ の磁性イオンを持ち、 Fe^{3+} のダイマーが MnO_6 , MnO_5 , VO_4 によって 3 次元的なネットワークを組んでいる [1]。Mn を非磁性 Zn で置換した $Zn_3Fe_4V_6O_{24}$ は Fe^{3+} ダイマーネットワークにフラストレーションの存在が示唆されている [2]。今回我々は $Mn_3Fe_4V_6O_{24}$ の粉末試料を用いて SQUID 磁束計を用いた帯磁率の実験から 5 K 以下でスピングラス的な転移することが分かった。逆帯磁率から求められたワイス温度は $\theta = -168.7K$ であり、強い反強磁性的な相互作用が存在する。フラストレーションの指標である f 値は 33.6 と大きく、フラストレーションの存在を示唆している。さらにこの系の磁性を調べる目的で強磁場 ESR 測定を行なった。ESR スペクトルの測定は神戸大学のパルス強磁場 ESR 測定装置を用いて行なった。この測定結果を報告する。

[1] A. Bezkrvnyi, N. Guskos, Materials Science-Poland, Vol. 23, No. 4, (2005) 883.

[2] N. Guskos, Journal of Alloys and Compounds, 391 (2005) 20.

界面活性剤溶液の抵抗低減効果と時間特性について

工学研究科 博士前期課程 応用化学専攻

渡辺啓文、鈴木洋、菰田悦之、薄井洋基

近年省エネルギー化、エネルギーの有効利用が世間では注目されている。ある種の界面活性剤を水に添加することにより流れの抵抗がニュートン流体に比べ著しく減少することが分かっており、それを利用することで熱媒体輸送に対する省エネルギー化が見込まれる。しかし、界面活性剤添加による抵抗低減効果発現のメカニズムの詳細についてはまだ明らかになっていない。本研究では界面活性剤濃度、また界面活性剤に対する対イオン濃度による影響に着目しつつ、ミセルの高次構造の緩和時間といった時間特性と抵抗低減効果について検討した。試料に陽イオン界面活性剤の塩化オレイルビスヒドロキシエチルメチルアンモニウム、対イオンとしてサリチル酸ナトリウムを用い、温度条件は 25℃、界面活性剤濃度を 1000~4000ppm、対イオン濃度はモル比 1.5~100 の条件において、界面活性剤溶液の緩和挙動を、研究基盤センター機器分析部門レオロジー測定装置 (ARES-100-FRT, Rheometric scientific inc.) を用いて測定した。実験結果より抵抗低減効果を示している界面活性剤溶液ではいくつかのマルチモード緩和が確認され、緩和時間が対イオンのモル比、界面活性剤溶液濃度によって減少することが分かった。さらに、緩和時間の数についても、対イオンモル比および界面活性剤濃度の上昇に伴い、減少することも確認できた。また約 0.1s という時間スケールの緩和時間が対イオン濃度、界面活性剤濃度に関わらず確認され、抵抗低減流に重要な時間スケールであると考えられる。

界面活性剤を添加したトリメチロールエタン水溶液の応力緩和挙動

自然科学研究科 博士前期課程 応用科学専攻

和田 憲英、鈴木 洋、菰田 悦之、薄井 洋基

近年、水和物を用いた潜熱輸送システムが省エネルギー技術として注目されている。しかしながら微粒子を含むスラリー輸送を行う場合には、流動抵抗が問題となる。そこで、カチオン系の界面活性剤を添加し、水和物スラリーの流動抵抗を低減する技術について研究している。本研究では trimethylolthane(TME)水和物を用いた場合の界面活性剤を添加時の抵抗低減効果と緩和時間特性に関して検討を行った。抵抗低減効果の測定には圧送式の圧力損失測定装置を用いて TME 濃度 25wt%、界面活性剤濃度 1000~3000ppm、温度 10~20 で測定を行い、また緩和時間特性に関しては界面活性剤濃度を 1000~3000ppm、TME の濃度を 0~25wt%、温度を 25 とした。測定には研究基盤センター機器分析部門レオロジー測定装置 (ARES-100-FRT ; Rheometric Scientific inc.) を用いて応力緩和挙動を測定した。測定結果から Maxwell の一般化モデルにより緩和時間を求めた。その結果から、界面活性剤濃度が高い場合には、効果的な抵抗低減が発現するが、低濃度の場合には、抵抗低減効果が弱くなることがわかった。その点について緩和時間特性を検討したところ、TME 濃度が上昇すると、ある TME 濃度で緩和時間が急減することから、その点 (臨界 TME 濃度) で界面活性剤のミセル構造が変化することが明らかとなり、抵抗低減効果が弱化的ることがわかった。界面活性剤濃度が上昇すると臨界 TME 濃度が上昇し、効果的な抵抗低減効果が発現する。このように緩和時間は界面活性剤の抵抗低減効果に影響を及ぼすミセル構造の変化をよく反映しており、抵抗低減の発現に深く関係するパラメータであることが分かった。

液-液界面を反応場とする液相析出プロセス

工学研究科 博士前期課程 応用化学専攻 (応用無機化学研究室)

榊原 康之、水畑 穰、出来成人

相互不混和な 2 種類の液体が接する液-液界面は、興味のある局所反応場である。その局所場では溶媒の局所構造や分子配向状態がバルク相とは異なるといった特異な現象が知られており、液-液界面は特殊な反応場として近年活発に研究がなされている。本実験では、液相析出 (Liquid Phase Deposition ; LPD) の反応場として液-液界面を用い、バルク液相中における LPD 反応との相違について検討を行った。析出反応には $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ 水溶液とフッ素イオン捕捉剤である H_3BO_3 水溶液を用いた。それぞれ所定の濃度にて混合後、水に対して不溶な有機溶媒であるシクロヘキサン ($d=0.778$ (20°C) g/cm^3) を加えて二相界面を作製し、30°C で反応させた。所定時間反応後に液-液界面における析出物を清浄なガラス基板上に採取し、乾燥したものを試料とした。

SEM 観察の結果から、有機溶媒相側の表面形状は平滑であるのに対し、LPD 反応液相側の表面形状は粗であることが観察された。以上のことから、液-液界面が反応開始点の役割を果たし、結晶は界面から LPD 反応液相側へ成長していることが示唆された。XRD の結果から、液-液界面における析出物は NH_4TiOF_3 であり、LPD 反応液相内における沈殿物は TiO_2 であることが確認され、析出機構に対して反応場が及ぼす影響が示唆される。一般に、液-液界面近傍に存在するイオン種はバルク液相中に存在する場合に比べて溶媒和されにくいということが知られている。LPD 反応においても、液-液界面ではバルク液相内に比較して配位圏の水分子の数が減少し、錯体が擬似濃縮化されるため、準安定相である NH_4TiOF_3 が生成したものと考えられる。

金属酸化物/非水系リチウム電解質溶液共存系におけるイオン移動

工学研究科 博士前期課程 応用化学専攻 (応用無機化学研究室)

林 裕介、水畑 穰、出来成人

固相と液相が共存する固液共存系においては、固相近傍の液相は、固相表面の影響を受け、バルク状態とは異なる物性を示すことが知られている。このような共存系において、イオンが移動する際には、固相近傍ではバルク状態とは異なる挙動を示すことが予想される。そのためイオンの伝導性や輸率が均一系と不均一系では異なり、非水溶液と固体が共存する系におけるイオン移動に関する研究が非常に重要である。そこで本研究では、固相に種々の金属酸化物を、液相には γ -ブチロラクトン (GBL)、炭酸プロピレン (PC)、および炭酸エチレン (EC) / 炭酸ジメチル (DMC) 混合溶媒を用いて Li^+ 輸率、及び電気伝導度測定を行い、固液共存系におけるイオン移動について検討を行った。実験方法として、様々な比表面積を有する $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 ZrO_2 、 SiO_2 、 TiO_2 と、各非水溶媒に LiClO_4 を溶解させ、0.1 M に調製した溶液を所定の液相体積分率になるように混合したものを試料とした。その試料をHittorf型セルに充填し、輸率測定、および電気伝導度測定を行った。 Li^+ 輸率測定の結果から、見かけの平均厚みの減少に伴い、 Li^+ 輸率は変化し、その大きさは $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 < \text{ZrO}_2 < \text{TiO}_2 < \text{SiO}_2$ となった。電気伝導度測定の結果から活性化エネルギーを算出したところ、その大きさは $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{ZrO}_2 > \text{SiO}_2$ であった。また、どの溶媒を用いても、その傾向に変化は見られなかった。これらの固相の違いによる変化は、固相表面のルイス酸性度に起因していると考えられる。次に、 Li^+ 移動度を算出したところ、固相に SiO_2 を用いた系においては、見かけの平均厚みが減少しても、 Li^+ 移動度はほとんど変化しなかった。このことから、 SiO_2 表面は Li^+ の移動に対して、ほとんど影響を及ぼさないことが示唆された。

液相析出法による酸化ニッケル薄膜の合成

工学研究科 博士前期課程 応用化学専攻 (応用無機化学研究室)

細川明信、水畑 穰、出来成人

NiO は化学的に安定であり、光学的・電気的特性に優れていることから、エレクトロクロミック材料、化学センサ、太陽電池や燃料電池の電極など、幅広く応用されている。 NiO 薄膜は、すでに様々な合成法による薄膜化が提案されているが、本研究では常温、大気圧下で反応が進行し、基板への形状追従性も優れているといった利点を有している液相析出法を用いて NiO 薄膜の合成を試みた。実験では、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水溶液にアンモニア水を加え、沈殿を得た。この沈殿を0.5 Mの NH_4F 水溶液に溶解させ、 Ni 母液とした。 Ni 母液および H_3BO_3 水溶液を所定濃度で混合し反応溶液とした。この反応溶液に基板を垂直懸下し、 40°C の恒温槽中にて反応させた。所定時間反応後、基板を取り出し洗浄・乾燥したものを試料とした。また、一部試料は空気雰囲気下にて種々の温度で焼成した。試料の評価はSEM, XRD, XPS及びICP等を用いて行った。

SEMによる表面観察により、クラックのない網目状構造を有する膜の生成が確認でき、焼成前後において形状に大きな変化は認められなかった。試料の焼成前後におけるXRD測定結果より、焼成前は $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ に帰属されるピークが確認され、焼成後は NiO に帰属されるピークのみが確認された。この結果から、 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ は焼成を施すことによって水和水及び結晶水が脱水され、 NiO へと変化したと考えられる。また、様々な温度にて焼成を施した結果、焼成温度の上昇に伴い NiO に帰属されるピークが増大した。従って、焼成により NiO の結晶性が向上することが確認された。以上の結果から、液相析出法を用いた NiO 薄膜の合成に成功した。

液相析出法による有機物 / 酸化チタンコンポジット薄膜の作製及び評価

工学研究科 博士前期課程 応用化学専攻 (応用無機化学研究室)

児玉康朗、水畑 穰、出来成人

有機物と無機物の複合薄膜は、新機能の発現が期待される興味深い材料である。中でも酸化チタンと有機色素の複合薄膜は湿式色素増感太陽電池などに応用され、盛んに研究されている。本研究では、液相析出(LPD)法を用いて単一プロセスでの有機物 / 酸化チタンコンポジット薄膜の作製を試みた。実験では、有機色素水溶液、 $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ 水溶液及び H_3BO_3 水溶液を所定濃度で混合し反応溶液とした。この反応溶液に前洗浄を施したガラス基板を垂直懸下し、 30°C 及び 60°C の恒温槽中にて反応させた。所定時間反応後、基板を取り出し、洗浄、乾燥後試料とした。得られた試料はFE-SEM, XRD, UV-Vis で評価を行った。

表面 SEM 像からチアジン誘導体色素の試料では、粒径が小さく均一な膜生成が確認された。一方、カテコール基を有する色素 (カテコール系) の試料では、チアジン誘導体色素の試料と比べ粒径が大きく不均一な膜であった。XRD 測定の結果からチアジン誘導体色素の試料では酸化チタンアナターゼ型(004)面に優先配向が確認されたが、カテコール系の試料ではチアジン誘導体色素の試料と比べ(101)面の配向性が增大していることが確認された。UV-Vis 測定からチアジン誘導体色素の試料では酸化チタンによる紫外領域での吸収は、有機色素を含有させていない試料とピーク位置が一致した。しかし、カテコール系の試料では酸化チタンによる吸収は有機色素を含有しない試料と比べブルーシフトをしており、カテコール系の試料においては酸化チタンとの相互作用の存在が示唆された。

熔融塩電気化学反応の実験室系その場 X 線回折測定

工学研究科 博士前期課程 応用化学専攻 (無機化学研究室)

細川 眞、梶並昭彦*、出来成人

熔融塩電解反応は電位窓の広さから電解質水溶液を用いた電解反応では得られない材料の合成、精製に用いられている。しかし電流効率が小さいといった問題点も残されているため、電解反応機構の解明が必要である。そこで電解反応をリアルタイムで観察することにより、電解反応機構に関する知見を得ることが必要である。しかしながら、高温耐食性容器や電極、及び熔融塩による X 線の吸収、散乱などの影響により困難な点が多く、その場観察の手法は未だ確立されていない。そこで本論文では、実験室系 XRD 測定にて CeCl_3 の熔融塩電解過程をその場観察する手法の開発と測定を試みた。電解浴として、無水 CeCl_3 を NaCl-KCl 共晶塩に 10 mol% の割合で混合した $0.1\text{CeCl}_3\text{-}0.9(\text{NaCl-KCl})$ を用い、 750°C 、Ar 雰囲気下にて測定を行った。

$0.1\text{CeCl}_3\text{-}0.9(\text{NaCl-KCl})$ の CV 測定結果において、 -1.5 V 付近に Ce の還元反応に起因すると考えられるピークが確認された。この結果から、 -1.5 V の一定電圧を印加し、*in-situ* XRD 測定を行った。電圧の印加に伴い、 $Q=21\text{ nm}^{-1}$ 付近に Ce に帰属される回折ピークが確認された。電圧印加時間の増加とともにピーク強度の増加が確認できたことから、Ce の析出過程を観測することに成功したと言える。しかし、測定時間によってはピークの消失が確認された。これは対流などの影響により析出物が剥離したことに由来することが考えられる。また、電解終了後、冷却固化したセルを取り出し、SEM, SEM-EDX により作用極表面を分析した。作用極表面に観察されたデントライト状の物体は、Ce 化合物であると考えられる。この結果から Ce の析出反応の進行が支持された。

*神戸大学環境管理センター

含水・無水石膏への衝突による塵生成の実験的研究

自然科学研究科 博士前期課程 地球惑星科学専攻

小倉尚也、留岡和重、中村昭子、三軒一義

太陽系内の塵は主に小惑星同士の衝突によって作られると考えられており、主小惑星帯外側に存在する小惑星の半数以上は含水鉱物を有することが赤外線分光観測からわかっている。一方で、地球で採取された宇宙塵の多くも含水鉱物を含んでいる。それゆえ、宇宙塵の成因を解明する上で、含水鉱物への衝突現象を理解することは重要だといえる。しかしながら、含水鉱物と無水鉱物における衝突現象を比較した研究はあまり多くはない。

本研究では、一段式火薬銃（神戸大）や二段式軽ガス銃（JAXA/ISAS）を用いて、二水石膏（ $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）および無水石膏（ CaSO_4 ）への衝突破壊実験を行った。薄いアルミニウム箔を標的試料上方へ設置し、衝突放出粒子が開けた貫通孔のサイズ密度分布を測定した。実験後に回収した破片は SEM-EDS や XRD を用いて分析し、衝突前後での組織や鉱物組成の変化を調べた。また、二段式軽ガス銃による実験では高速度カメラを用いて衝突の瞬間を撮影し、画像解析を行った。

貫通孔のサイズ密度分布を比較すると、箔の厚さによらず二水石膏の方が無水石膏よりも密度が高かった。高速度カメラの画像からは、放出物速度は無水石膏より二水石膏の方が速く、放出物流量は無水石膏より二水石膏の方が多いたことが判明した。この結果は、貫通孔サイズ密度分布の比較結果と矛盾しない。また、二水石膏の衝突点付近から回収した破片には脱水した痕跡が見つかったが、放出された破片には脱水の痕跡が存在しなかった。以上より、二水石膏への衝突の際の脱水・蒸発による膨張力が放出物質の速度や流量を増加させたと考えられる。

液相析出(LPD)法を用いた金属酸化物構造体の作製

工学研究科 博士前期課程 応用化学専攻（応用無機化学研究室）

野本祐輝、水畑 穰、出来成人

近年、材料の高密度化、高性能化、微細化に伴いナノスケールで物質の構造と機能を制御するナノ材料がますます要求されている。さらに光の波長と同程度の周期構造を有することでオパールのような構造色の発現やフォトリソグラフィ技術と基板に対して形状追従性が良く低コストで合成が可能な液相析出(LPD)法を用いて、金属酸化物ナノ構造体の作製を行った。

電子線リソグラフィおよび反応性イオンエッチングを用いて、500, 1000, 2000 nm 周期のトレンチ構造を有する Si 構造体を作製し、レプリカフィルムに構造を転写した。このフィルムを LPD 反応溶液に浸漬させ、金属酸化物を析出させた。析出薄膜側に支持体として Ni メッキおよびアロンセラミックを用い、フィルムを溶解させることによりトレンチ構造を有する金属酸化物構造体を作製した。Fig.1 に示した 2000 nm 周期の TiO_2 構造体の SEM 像と UV-vis 絶対反射の角度依存測定の結果から、Si 基板と同形状の構造体の作製に成功していることが確認された。

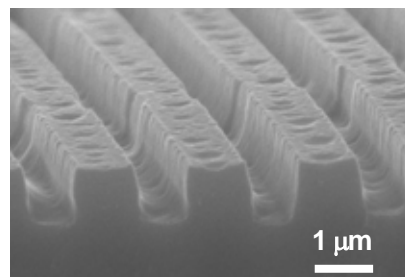


Fig.1 Surface SEM images of the Deposited TiO_2 with trench structure (Pitch 2000 nm, Line 1200 nm)

50T 超級強磁場 ESR 測定システムの開発と応用

自然科学研究科 博士前期課程 物理学専攻(極限物性物理学講座)¹、
神戸大学分子フォトサイエンス研究センター²、東京大学物性研究所³

友尾水樹¹、大久保晋²、太田仁²、金道浩一³

ESR 測定は磁性体の磁性を担う電子スピンを直接観測する事が可能であるため、磁性研究において非常に有効的な実験手段である。また、強磁場環境下で ESR 測定を行う事は非常に高い磁場での磁気相転移点を観測出来るなどの利点があり、その測定結果には多くのグループが注目し興味を持つところである。

今回我々は東大物性研との共同研究で、55T 級パルスマグネットの作製に成功した。55T という磁場は定常磁場限界の 40T を超える非常に高い磁場である。本マグネットにより、我々のグループは国内第 3 位の最大磁場が発生可能となった。さらに、本マグネットでは急速冷却に最適化した設計としたため、ESR 用 55T 級マグネットとしては世界で最も冷却時間を短縮したマグネットとなっている。これにより、測定効率も上がる事となった。

さらに、我々は本マグネットを利用した ESR 測定システムの作製にも成功した。この測定装置は以前まで使用されていた 40T 級 ESR 装置と比較して、試料交換が容易である点が特徴的である。今回、我々は本測定装置を用いて CsCuCl₃ の ESR 測定を行った。本試料は先駆的な測定結果が報告されているが^[1]、3 周波数のみで詳細は不明であったが、今回の低周波・強磁場領域での詳細な測定により ESR モードが連続的に強磁場領域に伸びていき、磁化測定の磁気相転移へとつながっている事を確認した。今回の発表ではそれらの詳細について報告する。

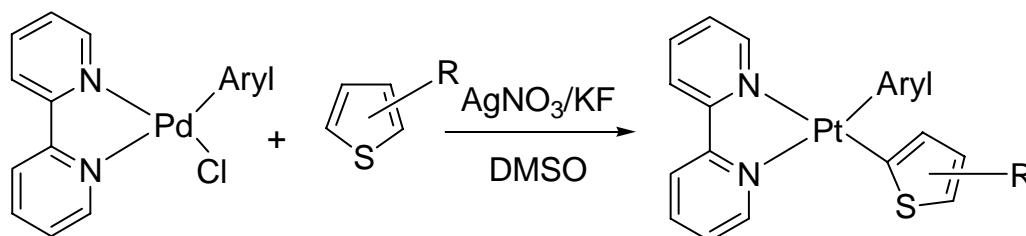
[1] S. Schmidt *et al.*, Solid State Commun., Vol. 108 (1998), p509

チオフェン誘導体の親電子置換反応を利用する チエニル白金(II)錯体の合成

工学研究科 博士前期課程 応用化学専攻

古川博敏、杉江敦司、森 敦紀

アリール八口白金(II)錯体とチオフェン誘導体から、硝酸銀/フッ化カリウム存在下でこれらを活性化剤として用いることで白金上での親電子置換反応が進行し、アリールチエニル白金(II)錯体が合成できた。また同様の反応を行うことで、ジ八口白金(II)錯体からはジチエニル白金(II)錯体を得ることができた。



三本鎖磁性体 $\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4$ の高周波 ESR 測定

自然科学研究科 博士前期課程 物理学専攻 (極限物性物理学講座)

神戸大^A, 福井大^B, 分子研^B

山本祐司^A, 藤澤真士^A, 桜井敬博^A, 大久保晋^A, 太田仁^A, 菊池光彦^B, 中村敏和^C

低次元磁性体の理論計算はこれまで活発になされており、モデル物質を用いたその実験的検証には大変興味もたれる所である。今回我々が扱った $\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4$ は天然鉱物のアントレ銅鉱と同系構造をした合成物であり、 Cu^{2+} ($S=1/2$) が磁性を担う三本鎖構造をもっている。すでに Vilminot らにより 5K 以下で三次元秩序化することが知られている[1]。秩序状態ではスピンの左右鎖内では強磁性的に並び、鎖間ではお互いが反強磁性的に並び、その時、中央の Chain のモーメントが“0”となり秩序化に寄与しない“idle spin”という興味深い現象が観測されている。この現象はすでに他の化合物でも指摘されている[2]。今回我々はこの興味深い現象の spin dynamics を明らかにする目的で高周波 ESR を行った。

実験には粉末資料を用い、周波数領域は 50 ~ 315GHz、温度領域は 1.8 ~ 265K、そして 14T までのパルス磁場を用いて透過型 ESR 装置で実験を行った。1.8K でのシグナルを周波数 磁場プロットしたところ、5T 以下で 2 副格子の AFMR モードを観測する事が出来た (AFMR gap は 40GHz と見積もられた)。これは秩序状態での左右鎖間反強磁性状態を反映したものと考えられる。当日は SQUID 磁化測定の数値と合わせて議論する。

[1] S. Vilminot *et al.*: J. Sol. Chem. **170** (2003) 255-264.

[2] G. Courbion *et al.*: J. Magn. Magn. Mater. **42** (1984) 217-232.

コバルト含有ホウ酸塩ガラス/h-BN 混合系に対する焼成温度効果

工学研究科 博士前期課程 応用化学専攻 (応用無機化学研究室)

藤原翔平、梶並昭彦*、出来成人

六方晶窒化ホウ素(h-BN)は高温でも安定なセラミックスであり、実用面では固体潤滑剤やファインセラミックスとして利用されている。また学術面では、高温にてガラスの構造解析を行う際の希釈剤として利用されている。しかし当研究室の以前の研究から、高温にてガラスと希釈剤である h-BN の間で反応が起こっていることが示唆された。そこで本研究では、高温での h-BN とガラスの反応を解明することを目的とした。酸化コバルト黒色粉末及び酸化ホウ素を所定のモル比にて混合し 1200 °C にて融解、急冷することで 0.1CoO-0.9B₂O₃ ガラスを作製した。得られたガラスと h-BN を混合し測定用試料とした。そして高エネルギー物理学研究所の BL9C ビームラインを用いて、不活性雰囲気下にて温度を変化させながら *In-Situ* XAFS 測定を行った。*In-Situ* XANES スペクトルの結果より、室温から 800 °C までは酸化物に特有のホワイトラインが存在していることが確認された。よって、Co は O と結合していると考えられる。しかし、1000 °C において XANES スペクトルは大きく変化し、Co 箔に類似のスペクトルを示すことが確認された。よって、Co は Co と結合していると考えられる。今回観測された Co metal への還元反応に対する h-BN の影響を調べるために、ガラスと h-BN を混合し所定の温度にて焼成後、室温まで冷却した試料の XRD 測定を行った。この結果から h-BN を加えた場合、950 °C 以上にて Co metal が生成することが確認された。以上より、高温では h-BN は 0.1CoO-0.9B₂O₃ ガラスと反応することが確認された。

*神戸大学環境管理センター

強磁場高周波 ESR から見る天然鉱物磁性

自然科学研究科 博士前期課程 物理学専攻 (極限物性物理学研究室)

造田法弥、藤澤真士^A、亀山俊彦、張衛民、友尾水樹、和田秀雄、朝倉敦^B、大道英二^B、大久保晋^C、太田仁^C、櫻井敬博^D、稲垣祐次^E、菊池彦光^F、小野俊雄^G、田中秀数^G
 神戸大自然、^A神戸大連携創造^B神戸大院理、^C神戸大分子フォトセ、^D神戸大研究基盤セ、^E九大院工、^F福井大工、^G東工大院理

天然鉱物 $\text{Cu}_6\text{Si}_6\text{O}_{18} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Dioptase) は空間群 $R\bar{3}$ に属する結晶構造を有し、格子定数 ($a=14.556$, $c=7.778$) [1] を持つ $S=1/2$ の反強磁性体である。磁化率の測定より、40K 付近にブロードなピークを持ち、 $T_N=15\text{K}$ で反強磁性秩序を示す。結晶構造より、 c 軸方向の Cu^{2+} 鎖内の交換相互作用 J_1 と鎖間の J_2 がこの物質の磁性を支配していると考えられ、特異な交換相互作用ネットワークを有していることから本物質は非常に興味深い磁性を示すことが期待される。

我々は本物質の磁性をミクロスコピックな観点から調べるために強磁場高周波 ESR (電子スピン共鳴) 測定を行った。温度 4.2~265K、磁場 ~50T、周波数 40~1017GHz の広範囲な領域で測定を行ったところ、高温では非常に広い吸収線幅の常磁性共鳴が観測され、また 4.2K において反強磁性共鳴が観測された。得られた反強磁性共鳴を 1 軸磁気異方性 2 副格子モデルで解析を行ったところ、転移磁場 ($H_c=12.5\text{T}$) 以下ではよい一致を示したが、転移磁場以上で理論とは明らかに異なる現象が見られた。この特異な現象の原因について、より詳細な議論を報告する。

..... [1] P. H. Ribbe *et al.*, *Amer. Mineral*, **62** (1977) 807.

[2] C. Gros *et al.*, *Europhys. Lett.*, **60** (2002) 276.

特異な磁気構造を持つ八ニカム格子反強磁性体 $\text{InCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$ の 強磁場 ESR 測定

自然科学研究科 博士前期課程 物理学専攻 (極限物性物理学研究室)

神戸大自然、神戸大分子フォトセ^A、福井大工^B、東大物性研^C

和田秀雄、太田仁^A、大久保晋^A、菊池彦光^B、富田崇弘^C、上床美也^C

スピンの様々な量子効果の影響をうける系は、量子スピン系として知られており、今までに多くの研究がなされている。その量子スピン系において一次元、二次元の低次元磁性体は量子効果による様々なふるまいが報告されており、近年特に大きな興味もたれている。一方、蜂の巣のように六角形が辺共有している形状を八ニカム形状といい、隣接点は三つで正方格子と一次元鎖との間の値をとる。八ニカム格子反強磁性体は近年の理論研究によって量子揺らぎの効果が大きいと報告されている [1]。だが、そのモデル物質の希少性により実験による八ニカム格子反強磁性体物性の解明はあまりなされていない。 $\text{InCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$ は $S=1/2$ ハイゼンベルグ型八ニカム格子反強磁性体であると報告されており [2]、八ニカム格子反強磁性体のモデル物質として、様々な実験によるその物性の研究が必要である。

我々は $\text{InCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$ 物性を明らかにするために強磁場 ESR 測定を行った。その結果、38 K 以下の極低温において、一般的な反強磁性体にはみられない特異な振る舞いが観測されている。本発表においては、強磁場 ESR 測定によって明らかになった基礎的な物性とあわせて、観測された特異な振る舞いについて報告を行う。

[1] K. Takano, *Phys. Rev B* **74**, (2006) 140402(R)-4

[2] V. Kataev *et al.*, *J. Magn. Mater.* **290-291** (2005) 310-313.

CO₂ 吸収した Li₂TiO₃ の double shell 構造の分析

海事科学研究科博士前期課程海事科学専攻 (粒子ビーム工学研究室) 河津翔

(共同研究者 : 山形千明、古山雄一、谷池晃、北村晃)

DT 核融合炉のブランケット候補材の一つとして、化学的に安定とされている Li₂TiO₃ が考えられている。近年、リチウムと酸化金属の化合物は CO₂ 吸収能力が高く、炭酸リチウム層と酸化金属層の double shell 構造を形成するという特性があることが報告されている⁽¹⁾。このような構造変化は核反応特性に影響を与えるため、Li₂TiO₃ における CO₂ 吸収特性を詳細に調べる必要がある。本研究では、通常のラザフォード後方散乱分光法よりも Li などの軽元素に対する測定感度が高い非ラザフォード後方散乱分光法(NRBS)を用いて、CO₂ に曝した Li₂TiO₃ の試料表面から深さ数μm までの組成を調べた。

Li₂TiO₃ の粉体を室温で CO₂ に曝した試料の NRBS 測定では、Li₂TiO₃ 1mol あたりの CO₂ 吸収量は、曝露から 34h 後に 0.2mol、470h 後で 0.4mol、1200h 後には 0.6mol に達し、CO₂ の吸収量は曝す時間と共に増加するが飽和する傾向が見られた。そして、19MPa、1373K で 0.5h 焼結した Li₂TiO₃ を室温で CO₂ に曝した試料では、表面から 0.3μm までの Li₂CO₃ 第一層、及び 0.3μm から 0.6μm までの TiO₂ 第二層が、バルク Li₂TiO₃ の上層部として存在していることが解った。即ち、NRBS で double shell 構造が確認できた。

(1)M.Kato, S.Yoshikawa, K.Nakagawa, J. Mater. Sci. Lett. 21(2002) 485-487.

CM コンドライトのリムにおける水質変成の影響

理学研究科 博士前期課程 地球惑星科学専攻

前田誠

炭素質 CM コンドライトのコンドリュールの多くはリムに覆われています。リムは細粒 (数 μm 以下) な含水の珪酸塩からなり、厚さは 5 μ - 200 μm です。星雲中に存在した塵がコンドリュールに付着して、リムは形成されたと考えられています (Metzler et al. 1992) 。従って、リムは星雲中の情報を保持した最も始原的な物質である、と考えられています。しかし、CM コンドライトは様々な程度の水質変成を受けています。水質変成により、リムの構成鉱物・化学組成がどのように変化したのかを調べるため、走査型電子顕微鏡を用い、リムの観察・分析を行いました。

Y791198、Cold Bokkeveld、Nogoya の三つの変成程度の異なる CM コンドライトの薄片を観察・分析しました。観察の結果によると、変成程度が低い隕石のリムはサーペンティン、トチリナイト、トロイライト、ペントランドタイト、金属粒子、無水の珪酸塩 (かんらん石や輝石) などの様々な鉱物から構成されています。変成程度の高い隕石のリムは、主にサーペンティンだけから構成され、鉱物組成が均質化していることが明らかになりました。変成の進行と共に、リム中のサーペンティンの化学組成は鉄に富むものからマグネシウムに富むものへと変化してゆきます。水質変成を受けることにより、リムの鉱物組成・化学組成は大きく変化していることが明らかになりました。このため、リムから星雲での始原的な情報を得るには、極めて変成程度の低い試料を観察・分析する必要がありますことが明らかになりました。

MIM 構造のモードを利用した色素の発光増強

工学部 電気電子工学科、工学研究科 電気電子工学専攻
林 真一、前川 朗通、鎌田 友佳、藤井 稔、林 真至

一般に金属誘電体界面における表面プラズモンポラリトン(SPP)は非輻射のモードである。しかし、金属(M) - 誘電体(D) - 金属(M)からなる MIM 構造では、特異な輻射的 SPP モードが存在する。また、1 層中を伝播する導波モードも存在する。本研究では、MIM 構造中に蛍光色素を埋め込み、これらのモードを介した発光を観測することを試みた。

本研究では、真空蒸着法により、ガラス基板上に Ag、MgF₂、DCM、MgF₂、及び Ag を順に堆積させた試料を作成した。また Reference sample としてガラス基板上に MgF₂、DCM、MgF₂ の 1 層のみの試料(ref1)と MgF₂、DCM、MgF₂、Ag の試料(ref2)を作製した。図 1 に MIM 構造の観測角ごとの測定結果と ref1 の観測角 40° での測定結果を示す。図から、光が吸収体である金属を通るにもかかわらず、発光のピーク強度が Reference sample に比べて強くなっていることが見て取れる。これは通常では考え難く、非常に興味深い特性である。また、発光のメカニズムについても議論する。

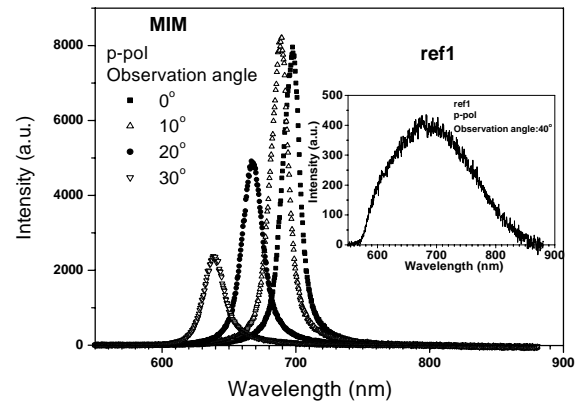


図 1 MIM 構造と ref1 からの発光

有機物低次元磁性体 EtMe₃P[Pd(dmit)₂]₂ の ESR 測定

理学研究科 博士前期課程 物理学専攻 (極限物性物理学研究室)
神戸大研究基盤セ^A, 神戸大院理^B, 神戸大分子フォトセ^C, 理化学研究所^D
吉田喬久, 櫻井敬博^A, 大道英二^B, 大久保晋^C, 太田仁^C, 加藤礼三^D

Pd(dmit)₂ 塩は温度、圧力、カチオンの変化によって絶縁体、金属、超伝導体と様々に物性を变化させる大変興味深い物質群である。これらの系は二次元三角格子を作り反強磁性的に相互作用していることが分かっている。このためフラストレーションが引き起こす特異な性質を磁気測定によって観測できることが期待される。

今回我々はこのうち EtMe₃P[Pd(dmit)₂]₂ に対して強磁場 ESR 測定をおこなった。この物質は T_c=25K でスピンパイエルズ転移に酷似した転移を見せる。二次元系でスピンパイエルズ転移が見られることは今までに例がなく、理論的にもおこりにくいことが分かっているため、この物質に存在するフラストレーションとの関連も含め、盛んに議論されている。

行った実験は市販の X-band ESR 測定装置を用いた低磁場での測定と、パルスマグネットを用いた強磁場 ESR 測定である。X-band ESR 測定では結晶の三方向から磁場を印加しそれぞれ測定したところ、磁化の減少は方向によっておらず、この系の基底状態は反強磁性長距離秩序ではなく、非磁性一重項であることが示唆された。また、強磁場での結果を用いてこの系に期待される基底状態 (非磁性一重項) と励起状態 (三重項) の間のギャップの磁場依存性から、磁場を印加しない場合のギャップの見積もりを行った。その結果スピンギャップは 38 ± 5 K と見積もられた。

分子性スピラダー物質 $[\text{Ph}(\text{NH}_3)]([\text{18crown-6}][\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ の不純物効果

理学研究科 博士前期課程 物理学専攻 (極限物性物理学研究室)、

神戸大連携創造¹、神戸大分子フォトセ²、阪府大院理³、阪府大ナノ研⁴、北大電子研⁵

朝倉淳、藤澤真士¹、大久保晋²、太田仁²、西原禎文^{3,4}、芥川智行⁵、中村貴義⁵、細越裕子^{3,4}

スピラダー物質は、低次元性や量子効果により特異な磁性を示すことが知られ、理論的・実験的に活発に研究されてきた分野である[1]。このスピラダーの磁性イオンを非磁性イオンで一部置換すると、反強磁性秩序が発現する物質が発見され、スピラダーに対する不純物効果が近年注目を集めている。有機分子から成る反強磁性体 $[\text{Ph}(\text{NH}_3)]([\text{18crown-6}][\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ も、典型的なスピラダー物質である[2]。 $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ イオンがスピン $S=1/2$ を担う。最近、西原らはこのイオンを非磁性の不純物 $[\text{Au}(\text{dmit})_2]$ で置換した $[\text{Ph}(\text{NH}_3)]([\text{18crown-6}][\text{Ni}(\text{dmit})_2]_{1-x}[\text{Au}(\text{dmit})_2]_x$ の単結晶合成に成功した。我々はスピラダー物質の不純物効果を微視的に調べるために本物質な ESR 測定を行い、共鳴吸収の観測に成功した。高い分解能を得ることができる高周波・強磁場 ESR 測定の利点を活かし、強度の強い ESR シグナルは、「不純物置換により生じた孤立スピン」と「スピндаイマー」との二つの寄与からなることを明らかにした。また、感度の良い X-band ESR 測定の利点を活かし、低温において不純物置換により生じるサテライトのシグナルの観測に成功した。当日は、サテライトシグナルの非自明な角度依存性やその起源についての解析結果を報告する。

[1] E. Dagotto and T. M. Rice, Science 271, 618 (1996); E. Dagotto, Repts. Prog. Phys. 62, 1525 (1999).

[2] 西原：北大 博士論文 (2004 年)

ポリアニリン / 白金担持カーボンコンポジットの調製

工学研究科 博士前期課程 応用化学専攻 (応用無機化学研究室)

宮地 良和、水畑 穰、出来成人

固体高分子形燃料電池において、カソードにおける白金の溶解が出力低下を招く一因となっている。そこで当研究室では導電性高分子によってカーボン上の白金を保護することを提案している。そのような導電性高分子重合体として、白金前駆体イオンの還元とモノマーの酸化重合により白金微粒子と導電性高分子を同時に生成する方法が当研究室で開発されており、これを用いた研究を進めている。本研究では導電性高分子としてポリアニリンを用いたポリアニリン / 白金担持カーボン複合体の作製を試みた。カーボンに酸化処理を施すことで表面にカルボキシル基を有するカーボンを作製し、その後 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$ 水溶液を用いて H^+ を $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ に交換した。さらにアニリン塩酸塩水溶液中で所定時間攪拌することによって得られたものを試料とし、TEM、XPS、ICP を用いて評価した。

TEM 観察結果より、微粒子が観察された。また XPS 測定結果から、Pt 4f に帰属されるピークが重合反応前後において低エネルギー側にシフトしており、Pt の還元が示唆された。これより観察された微粒子は白金微粒子であると考えられる。しかし、ICP 測定結果より、重合反応前後で Pt 元素量の減少が確認された。また、SEM-EDX より、Pt 元素が C 元素上に限らず、不均一に存在していることが確認された。したがって、アニリン重合反応中にカーボン表面より白金前駆体である $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ が部分的に溶出していると考えられる。

高圧下反射測定によるゲルマニウムの 圧力誘起金属絶縁体転移の電子状態の研究

自然科学研究科 博士前期課程 物理学専攻 (電子相関研究室)

飯塚健三, 入澤明典, 島井幸太郎, 西山基次, 難波孝夫

ゲルマニウムは室温大気圧下においてはダイヤモンド構造をとり、直接遷移のエネルギーギャップ約 2.2 eV を持つよく知られた半導体であるが、圧力を加えると 1 次の構造転移を起こすことが知られている。12 GPa 以上における高圧相の結晶構造は白スズ構造で、高圧下の電気抵抗の測定から金属の性質を示すことが報告されている [1]。しかし現在までに構造転移に伴う電子状態の変化の詳細な研究はなされていない。

本研究では加圧装置にダイヤモンドアンビルセルを用い、SPring-8 遠赤外放射光や実験室光を用いた遠赤外領域から可視領域にわたる赤外顕微鏡による反射分光測定を行い、ゲルマニウムの高圧下におけるフェルミ面近傍のプラズマ反射を観測することで圧力誘起金属絶縁体転移の電子状態変化を調べた。金属状態では低エネルギー側に向かって反射率が急増する伝導電子によるいわゆるドルーデ反射が観測される。測定の結果、6 GPa 以下ではまだ半導体の性質を示しているが、10 GPa 以上ではすでにドルーデ成分が出現していることが分かった。また、帯間遷移による 2.2 eV 付近のピークは加圧に伴って高エネルギー側にシフトしていくことが分かった。

[1] S. Minomura and H. G. Drickamer: J. Phys. Chem. Solids J. Phys. Chem. Solids Volume 23, Issue 5, Pages 451-456 (1962)

圧力下での重い電子系化合物 LiV_2O_4 の光学応答

自然科学研究科 博士前期課程 物理学専攻

神戸大院自然^A、神戸大院理^B、理研^C、JST-CREST^D、東大新領域^E

島井幸太郎^A、入沢明典^A、飯塚健三^A、西山基次^B、難波孝夫^B、新高誠司^{C,D}、高木英典^{C,D,E}

LiV_2O_4 は、低温において d 電子系で初めての重い電子的振る舞いを示し [1]、低温高圧下においては 10 K-6.8 GPa で通常の物質には見られない金属から絶縁体への連続的な物性変化が起こり [2]、10 K-13 GPa では cubic から rhombohedral へ対称性が低下していることが報告されている [3]。

この構造転移は LiV_2O_4 と同様に非整数価の V イオンをもつスピネル化合物 AlV_2O_4 でも見られ、構造転移により電荷秩序を引き起こすことが報告されている。 AlV_2O_4 においては、700 K 以下で構造転移による電荷秩序の発現に付与して電気抵抗が急激に増加することが分かっている [4]。このようなマクロ物性からは非整数価の V イオンをもつスピネル化合物において、電荷秩序が物性に大きく影響すると結果が得られているが、その物性変化の起源となる高圧下の電子状態の研究は行われていない。

今回は、破断した単結晶試料を用い、低温高圧測定を行った。また、金蒸着法により形状因子を除いた室温常圧の反射スペクトルを求めた。当日は、これらの詳しい結果とともに電荷秩序との関係について考察する。

[1] C. Urano et al., Phys. Rev. Lett. **85** (2000) 1052. [2] C. Urano, University of Tokyo (2000) Ph. D. Thesis.

[3] K. Takeda et al., Physica B **359** (2005) 1312. [4] K. Matsuno et al. J. Phys. Soc. Jpn. **70** 1456

摩擦転写法によるフルオレン-チオフェンコポリマー薄膜の作製と評価

自然科学研究科 博士前期課程 応用化学専攻 (応用物理化学研究室)

加藤哲裕、小柴康子、石田謙司、上田裕清

共役系高分子は優れた電氣的・光学的特性を有し、電界効果トランジスタ (FET) や太陽電池、EL 素子などへの応用が期待されている。その物性は高分子主鎖方向に非局在化した電子共役系に由来し、膜中における主鎖の配向を制御することにより機能の著しい向上が期待できる。

良好な半導体特性を示す poly(9,9-dioctylfluorene-co-bithiophene)(F8T2) は液晶性のポリマーで、ラビング処理したポリイミド膜上に成膜、熱処理することで主鎖の配向が制御できることが知られている。しかし、この液晶配向法では配向誘起層となるポリイミド膜の絶縁性や表面ラフネスが原因でデバイス特性が劣化する。そのため、この配向誘起層をデバイスから完全に除去する方法や、はじめから配向誘起層を用いずに高分子主鎖を配向させる方法が求められている。そこで我々は、摩擦転写法を用いて F8T2 薄膜の作製を試みた。摩擦転写法は高分子固体を滑らかな基板上に擦り付けるという簡便な手法で、液体を経ずに直接固体から固体膜を作製する新たな薄膜形成法である。当日は F8T2 摩擦転写膜の物性と機能評価について報告する。

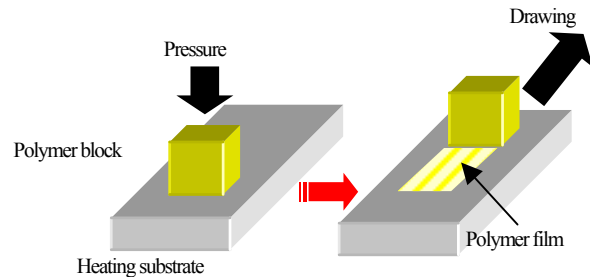


Figure. Schematic diagram of friction-transfer technique.

マイクロカンチレバーを用いた高感度 ESR 測定法の開発

理学研究科 博士前期課程 物理学専攻¹、神戸大院理²、物材機構³、分子フォトセ⁴

水野議覚¹、大道英二²、木俣基³、太田仁⁴

電子スピン共鳴 (ESR) 測定は局所電子状態をプローブできる手段であり、生物、化学、物理など広い分野にわたり用いられている。我々は高磁場、高周波に対応できる測定手段の一つであり、高感度で ESR 測定が可能な方法としてカンチレバーを用いた ESR 測定に注目し開発を行っている[1,2,3]。

カンチレバーに取り付けられた試料に電磁波を照射し、ESR 吸収を起こさせると試料の磁化が変化することから ESR 吸収をトルクの変化として観測することができる。この測定法ではカンチレバー自身が非常に小さいため数 10 μm のオーダーの試料で測定を行うことが可能である。

我々はこれまでにカンチレバーを用いた ESR 測定を行い、ESR 吸収の感度としては市販の高感度 ESR 測定装置と同程度の感度を得ている。本研究では、さらに感度を向上させるためにライトコーンを用いて試料に照射する電磁波を集光することにより信号強度の増大を実現した。また、電磁波の強度を変調し、ロックイン検出を行うことでノイズの軽減を実現した。講演ではこれらのカンチレバー-ESR の高感度化に向けた取り組みの詳細を報告したい。

[1]木俣基, 日本物理学会(2005 年春季大会), 25aYP-2, 木俣基, 日本物理学会(2006 年秋季大会), 25pXH-2

[2]太田仁, 木俣基, 大道英二, 長田俊人, 電子スピンサイエンス Vol. 4 (Spring) (2006) 57.

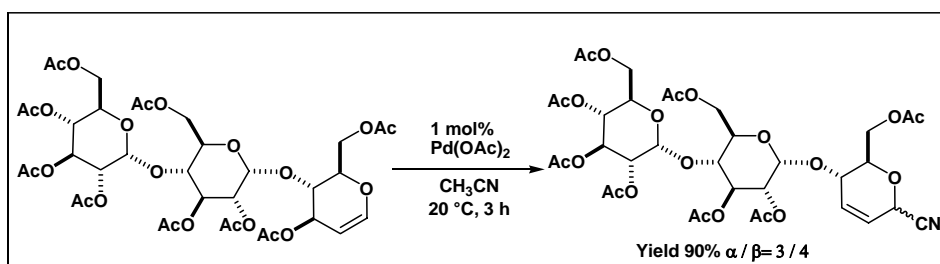
[3]H. Ohta *et al.*, AIP Conf. Proceedings **850** (2006) 1643.

Versatile and Mild Synthesis of Di and tri-saccharidic 2, 3-Eno- pyranosyl Cyanides by Pd(OAc)₂ Catalyzed Cyanation of Per- O-acetyl-glycals with Me₃SiCN

Department of Chemistry, Graduate School of Science

Qitao Tan, Xiaoyong Xu, Masahiko Hayashi

Glycosyl cyanides, versatile intermediates, have been used as starting compounds for the synthesis of naturally occurring and unnatural C-nucleosides antibiotics. Therefore, highly reactive and less toxic synthesis of oligosaccharidic cyanides is highly required. Here, we report a facile and mild synthesis of disaccharidic 2, 3-enopyranosyl cyanides with Me₃SiCN catalyzed by small amount (1.0 mol %) of Pd(OAc)₂.¹



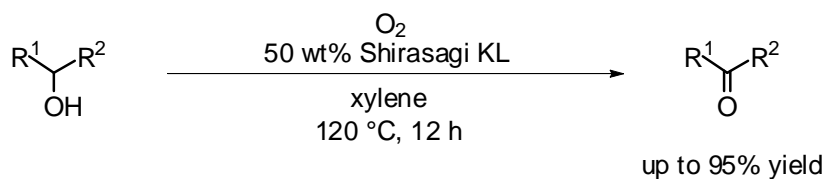
[1] X. Xu, Q. Tan, M. Hayashi (submitted).

活性炭 酸素系による第二級ベンジルアルコールの酸化反応

理学研究科 博士前期課程 化学専攻

佐野友紀、田中孝徳、林 昌彦

アルコールのアルデヒドやケトンへの変換は有機合成において最も重要な反応の一つである。この変換反応には従来、化学量論量もしくは過剰量のクロムやマンガンの金属酸化物が酸化剤として用いられ、これによって大量の重金属塩が廃棄されている。金属の使用量を減らす方法として再酸化剤に O₂ や H₂O₂ を用いる触媒反応があげられる。しかしながら、触媒反応に用いられる金属触媒は高価な場合が多い。一方、私たちはこれまでに活性炭 酸素系による酸化的芳香族化反応を報告している。この反応は酸化剤に酸素を用い、安価で環境に優しい活性炭を利用しているという特徴を持つ。今回、この系を用いてアルコールの酸化反応を検討した。その結果、活性炭 酸素系がさまざまなベンジルアルコールの対応するカルボニル化合物への酸化反応に有用であることを見出した。



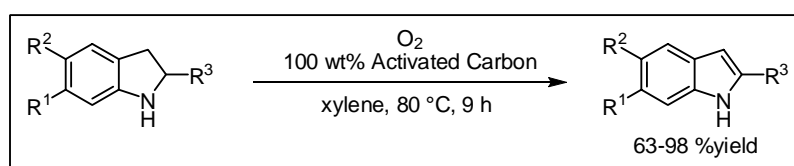
Y. Sano, T. Tanaka, M. Hayashi, *Chem. Lett.* **36**, 1414 - 1415 (2007).

活性炭 酸素系を利用した酸化的芳香族化による インドール誘導体とベンゾアゾールの効率的合成

理学研究科 博士前期課程 化学専攻

野村由紀子、林昌彦

私たちは、活性炭を利用した新しい酸化的芳香族化反応系を構築し、これまでに 2 - アリールベンゾオキサゾール、ピラゾール、ピリジンなどの合成を報告している。一般的に酸化反応では、クロム酸のような重金属塩が酸化剤として用いられている。しかし私たちの新しい反応系では、環境に優しく入手容易な活性炭と酸素を利用している。今回、活性炭 酸素系を用いた酸化的芳香族化により、インドリンからインドールへの効率的合成に成功した。さらに、活性炭存在下、酸素雰囲気にて、1,2 - フェニレンジアミン、2 - アミノベンゼンチオールとホルムアルデヒドとの反応からベンゾアゾール(ベンゾイミダゾールとベンゾチアゾール)の直接的合成をも達成した。本発表でその詳細について示す。またインドールとベンゾアゾールは、インドメタシンやオメプラゾールに代表される様々な医薬品において重要な骨格である。



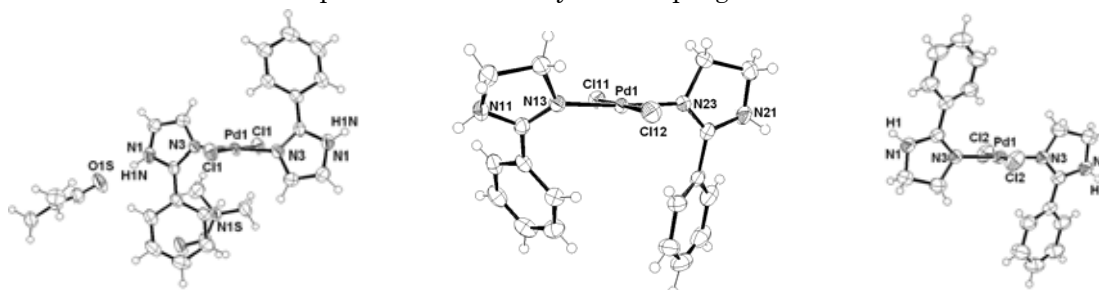
Y. Nomura, Y. Kawashita, and M. Hayashi, *Heterocycles*, 74, in press (2007).

New Palladium-imidazole and Imidazoline Complexes : Structures and Reactivity in Coupling Reaction

理学研究科、博士後期課程、化学専攻

Zhibin Gan、羽根田聡、枝 和男、林 昌彦

Recently simple 2-arylimidazole-PdCl₂ and 2-arylimidazoline-PdCl₂ catalytic system for Mizoroki-Heck reaction has been developed by our group. Here we report simple synthesis of *trans*-Pd(L1)₂Cl₂·2DMF (**1**, where DMF = dimethylformamide, L1 = 2-phenylimidazole), *trans*-Pd(L2)₂Cl₂ (**2a**, **2b** where, L2 = 2-phenylimidazoline) and their X-ray structures. The results of X-ray crystallographic analysis revealed that in the three complexes two chlorine atoms coordinated to palladium in *trans* form, whereas, phenyl group was found to be *trans* in complexes **1** and **2b** but *cis* in **2a**. The use of complex **1** and **2a** as catalysts in coupling reaction will be disclosed.



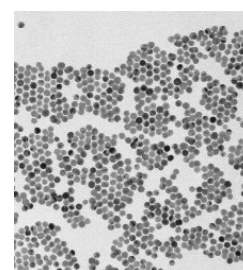
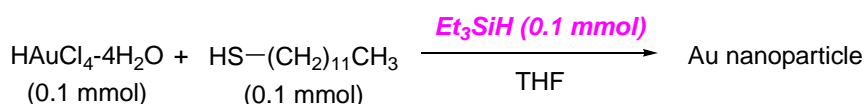
金ナノ粒子の新しい合成法

工学研究科 博士後期課程 応用化学専攻

杉江敦司, 森 敦紀

金ナノ粒子は近年さまざまな機能材料として注目されているため、その合成法の開発は重要な課題である。金ナノ粒子の合成は、塩化金酸(I)と長鎖アルカンチオールを有機溶媒と水の混合溶媒系で水素化ホウ素ナトリウムなどの還元剤を作用させることによりおこなわれる。今回、新規な還元剤としてトリエチルシランを用い有機溶媒のみから金ナノ粒子を合成することに成功した。

塩化金酸(I)とドデカンチオールをテトラヒドロフラン中に溶解し続いてトリエチルシランを室温で加えたところ、溶液は赤紫色に変化し、金ナノ粒子が得られた。得られた金ナノ粒子は 528 nm に吸収ピークを示し、TEM を測定したところ 8.6 nm の均一な分布の粒径であることがわかった。



TEM 画像

ブタ着床前胚におけるタイトジャンクション関連タンパク質の発現性

自然科学研究科 博士後期課程 資源生命科学専攻

許 尚丹

【目的】胚盤胞形成の重要因子である TJ 関連タンパク質の着床前胚における発現性を明らかにするために、種々の発生段階にあるブタ単為発生胚における、タイトジャンクション (TJ) を構成する代表的なタンパク質である、ZO-1, Occludin, Claudin-1, -2, -4 の発現性と局在性を調べた。【方法】ブタ卵胞から採取した卵母細胞を成熟培養し、電気刺激ならびにサイトカラシン B 処理して単為発生 2 倍体を作成し、2 細胞から胚盤胞までの各発生ステージの胚に対して間接免疫蛍光染色を行い、蛍光顕微鏡下で観察した。【結果】ブタ単為発生胚の 2 細胞から胚盤胞までのすべての発生ステージにおいて、Claudins, Occludin, ならびに ZO-1 の特異蛍光が認められた。Occludin, ZO-1 については、2 細胞から後期 4 細胞までは、細胞質および細胞膜に蛍光が見られた。その後、胚のタイトジャンクション形成の指標であるコンパクションが起こると、胚盤胞形成と共に細胞の接触部位に、両者のタンパク質の局在性が見られ、発生が進むにつれて細胞の接触部位全体に連続した強い蛍光が明確に認められた。一方、Claudin-1 および -2 は初期分割期には細胞質全体に特異蛍光が認められ、コンパクション後は核内にも観察されるようになり、後期桑実胚から胚盤胞では核への局在性が顕著になった。Claudin-4 は、2 細胞から後期 4 細胞まで核付近の細胞質と核に強い蛍光が見られ、また割球の細胞質全体にも蛍光が認められた。その後、胚盤胞の形成と共に細胞接触部位全体に連続した強い蛍光が明確に認められ、TJ の分布を反映していた。このように、ブタ初期胚では Claudin-4 が Occludin ならびに ZO-1 とともに TJ の形成と機能に関与することが明らかになった。

(CaO/Sr/Pd)_n/CaO/Sr/Pd 多層膜試料の重水素透過による核変換の検証

海事科学研究科博士前期課程海事科学専攻 (粒子ビーム工学研究室) 山口竜弥

(共同研究者: 能見貴佳、杉原拓磨、吉一仁、谷池晃、古山雄一、北村晃)

Pd 多層膜試料((Pd/CaO)₅/Pd)の上に少量の ¹³³Cs または ⁸⁸Sr をつけて重水素を透過させると、¹³³Cs は ¹⁴¹Pr に、⁸⁸Sr は ⁹⁶Mo に核変換する現象が起こったという報告がなされた[1]。本研究室では、この核変換現象の確認とその発現条件の解明を目的として、重水素透過前、透過中と透過後の Pd 多層膜試料に PIXE、RBS、NRA、ERDA といった加速器分析をその場・同時に行える独自の体系を構築している。

電着的手法 (10 mM-Sr(NO₃)₂/D₂O 溶液、Pt 陽極、Pd 陰極) により Pd 表面に Sr を 1.3×10¹⁵ cm⁻² 程度添加し、RF スパッタリング法により CaO (8 nm) を蒸着して、CaO/Sr/Pd 多層膜試料を作製した。この試料の一部を切り出して、ガス透過前の試料とした。CaO 側を真空排気し、Pd 基板側を 0.1 MPa の重水素ガスで満たして重水素透過させた。その間、その場で PIXE 分析を行い、組成比較を行う。

第 1 回重水素透過核変換実験では Sr→Mo の核変換を示唆する結果が XPS により得られた[2]。その後その場分析可能な本体系では、Sr の添加量を増やすために、RF スパッタリング法による Pd 層 (18 or 54 nm) を加えた多層膜(CaO/Sr/Pd)_n/CaO/Sr/Pd にするなどして、核変換量の増大を試みている。現在のところ肯定的な結果は得られていないが、今後、第 1 回実験の条件を含む種々の実験条件で試みる予定である。

1. Y. Iwamura, M. Sakano and T. Itoh; Jpn. J. Appl. Phys. 41 (2002) 4642-4650.

2. A. Kitamura, R. Nishio, H. Iwai, R. Satoh, A. Taniike and Y. Furuyama; Proc. ICCF12, 2005, Yokohama, Japan, (World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, 2006) 272-277.

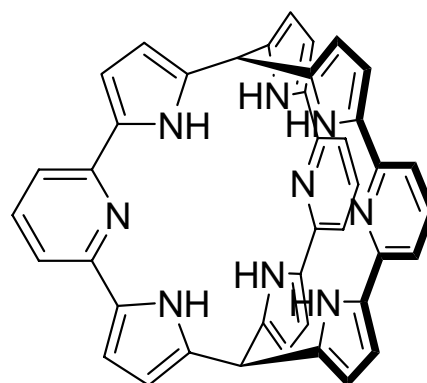
新規クリプタンド状ポルフィリノイドの合成とそのバインディング特性

理学部 化学科、自然科学研究科 博士前期課程 化学専攻 (瀬恒研究室)

西中健、渡辺恵悟

ピロール 4 つからなる環状化合物であるポルフィリンは生体内で酸素の運搬・貯蔵や活性化、電子移動などの様々な役割を果たしている。新しい分子機能を求めてピロール 4 つ以上からなる環拡大ポルフィリノイドが関心を集めており、近年広く研究されている。

今回、右図に示す 3 つのジピリルピリジンユニットが 2 つのメチン基で 3 次元状につながった新規籠状分子を合成し、¹H NMR および MASS により構造決定を行った。この化合物は酸性の配位サイトとしてピロールを、塩基性の配位サイトとしてピリジンを併せ持ち、カルボン酸をはじめ様々な分子をバインディングするレセプターとしての働きが期待できる。また、この化合物は人工系では実現することが容易でないアロステリック相互作用も期待できる。本研究ではレセプターの合成と構造、UV/Vis および ¹H NMR 滴定実験について報告する。



多波長多重記録動作を目指した新規二官能性フォトクロミック化合物の合成とその光学特性

工学研究科 博士前期課程 応用化学専攻 (応用物理化学研究室)

小野陽子、木梨憲司、小柴康子、石田謙司、上田裕清

光、熱、電圧などの外部刺激により分子量を変えずに2つの状態を可逆変化させる物理化学現象はクロミズムと呼ばれ、クロミック分子を利用した機能性光材料が開発されている。中でも、入力となる光刺激に対して多波長応答し、かつ複数の準安定状態を形成するマルチフォトクロミズムに対する期待は大きく、多重記録素子をはじめとする光機能デバイスへの応用が期待されている。今回我々は、独立したフォトクロミック現象を示すスピロベンゾピラン(Sp)とアゾベンゼン(Az)を併せ持つ二官能性フォトクロミック化合物(SpAz)の新規合成を行ない、単一分子を用いた多重記録の可能性を探索した。

SpAz トルエン溶液を対象として、400 nm の紫外光照射により Az 部位の *trans-cis* 光異性が、300 nm の紫外光を照射により Sp 部位の Spiropyran (SP)-Photomerocyanine (PMC) 光異性が確認できた。さらに中間波長である 360 nm の紫外光照射により Sp と Az 部位の同時異性化に成功した。光励起による Sp-Az 分子間(内)エネルギー移動の制御を確認するため、波長 360 nm の紫外光を照射した際に観察される PMC 体のピコ秒発光分光測定を行った結果、Az 部位の状態(*trans* 体、*cis* 体)に関わらず Sp 部位の PMC 体の蛍光寿命はほぼ同値であった。従って、SpAz の Sp 部位から Az 部位への励起エネルギー移動は起こらず、SpAz は単一分子内に4種類の異性化状態を保持できることが分かった。この多値状態を利用することで単分子光多重記録が可能なスイッチング素子への応用が期待される。



calix[8]phyrin 金属錯体の合成と構造

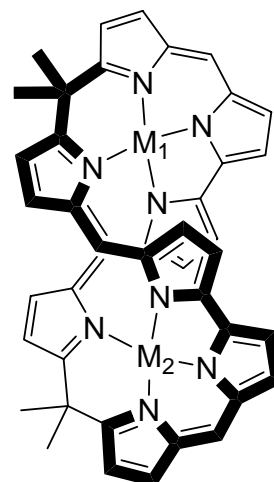
理学部 化学科、理学研究科 博士前期課程 化学専攻(瀬恒研究室)

久永聡、岡崎菜穂

cyclooctapyrrole は八つのピロールからなる化合物で、ねじれ構造をとることにより二つの内部空孔をもつ。ねじれには、鏡像の関係にある右ねじれ型と左ねじれ型があり、それらは平衡状態で単離は不可能だが、内部空孔に金属を挿入することにより、光学分割することが可能になる。これは、不斉触媒となる可能性があり、非常に興味深い。

本研究では、ベータ位にプロピル基を有するピピロールとジピリルメタンジオールとを反応させ、 sp^3 炭素により 共役が切断されている calix[8]phyrin **1** を収率 18% で得た。**1** は X 線結晶構造解析及び ESI-MS により構造を決定した。

また、**1** と 0.9 eq. の酢酸銅()一水和物を反応させることにより、銅単核錯体 **1-Cu** を収率 75% で得た。さらに用いる金属塩の当量を 5 eq. に増やすことにより、複核銅錯体 **1-Cu₂** を 62% で得た。これらの構造も X 線結晶構造解析及び ESI-MS により決定した。



- 1** ($M_1, M_2=H$)
- 1-Cu** ($M_1=Cu, M_2=H$)
- 1-Cu₂** ($M_1, M_2=Cu$)

イオンビームグラフト重合法を用いた 多層膜ポリマーの作製及びその加速器分析

海事科学研究科博士前期課程海事科学専攻（粒子ビーム工学研究室）喜田康友

（共同研究者：池内英生、酒井裕介、谷池晃、古山雄一、北村晃）

我々は、イオンビームグラフト重合法に関する研究を行っている。放射線グラフト重合法は既存のポリマーに目的とする機能を導入することができる方法であり、希少金属の吸着剤製造技術として注目されている。例えばポリエチレンの基材ポリマーにグラフト重合を行い、アミドキシム基を導入することで、ウランやバナジウムを捕集する機能を持たせることができる。

数百 keV イオンビームの LET は数十 keV/・m と大きいので、イオンビーム誘起ラジカルは表面から数十・m 近傍にのみ生成される。そして、グラフト鎖はそのラジカルを起点として生成される。本研究の目的は、基材であるポリエチレンにイオンビームグラフト重合を複数回行うことによって、異なった官能基を持った層を生成し、多層膜ポリマーを作製することである。イオンビーム照射には、タンデムバンデグラーフ型静電加速器（PELLETRON 5SDH-2）を用いる。

1 度目のイオンビームグラフト重合によってシアノ基を導入し、2 度目は 1 度目よりもさらに表面近傍にカルボキシル基を導入して、異なる官能基を持ったポリマー二重層を作製した。シアノ基のままでは吸着機能がないので、さらにアミドキシム化を行いアミドキシム基に変換した。作製した多層膜ポリマーにおける官能基の深さ方向密度分布を調べるために銀や銅を吸着させ、加速器分析を行った。

ポリ(*p*-フェニレンテレフタルアミド)繊維を用いた 自己補強型複合材料の創製

工学研究科 博士前期課程 応用化学専攻

磯川 翔

近年、材料に要求される特性・使用条件がますます過酷化するなかで、それぞれ単独では達成できない性能を発揮させる目的で複合材料の開発が活発に行われている。ところで、異なる素材を複合化する際、素材間には必然的に界面が生じる。この界面においては、はく離が起点となって材料全体の破壊へと進展するなど、界面接着性が複合材料全体の力学物性に大きな影響を及ぼす。この点に関して、充てん繊維とマトリックスが共に同じ素材から成る同種異型複合材料では、上述のような界面における諸問題の解消が期待できる。

本研究では、ケブラー®の商品名として知られる代表的な高性能有機繊維 PPTA を出発材料とした同種異型複合材料を創製することを目的とした。その手法として、まず繊維表面のみを選択的に溶解させマトリックス化し、

圧縮することで残存繊維を固着させた。作製した自己補強型複合材料は SEM により界面が不明瞭化している様子が観察された。また、ステンレス鋼を上回る引っ張り強度を示し、優れた力学物性を有することが明らかとなった。

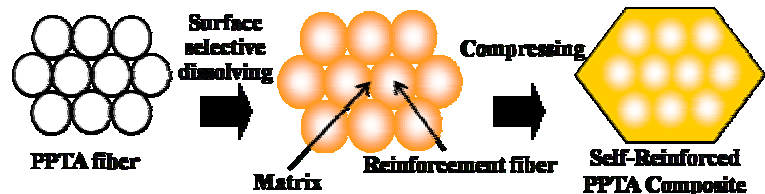


Fig. Sample preparation scheme for Self-Reinforced PPTA composite.

強磁場 ESR による $\text{LiMn}_2\text{O}_4:\text{S}$ のヤンテラー効果の測定

神戸大学大学院理学研究科理学専攻、神戸大学分子フォトサイエンス研究センター*、Szczecin Univ.**、Jagiellonian Univ.***

日野俊一、大久保晋*、太田仁*、C. Rudowicz**、R. Dziembaj***、M. Molenda***

LiMn_2O_4 は、リチウムイオン電池の正極材料 LiCoO_2 の代替原料として期待されている物質である。だが LiMn_2O_4 は室温付近で Jahn-Teller 効果による局所的な構造の対称性の低下を起し電極としての重要な特性の一つであるサイクル性能に影響を与える。そのためこの室温付近の転移を詳しく調べ、制御することが LiMn_2O_4 の実用化に向けての課題である。Jahn-Teller 効果とは対象となるイオン周りの格子が歪み、対称性が低下することによって系のエネルギーが下がる場合に起こるものである。これを制御するために Mn^{3+} の周りの陰イオンの対称性を変化させる方法が試され、これまでは酸素欠損によって Mn^{3+} と Mn^{4+} の存在比率を変えることで Mn^{3+} イオン周りの対称性を変化させた試料を用いて測定を行ってきた。今回は酸素欠損ではなく S をドーピングすることで積極的に Mn の周りの対称性を制御した試料を用いて強磁場 ESR 測定を行った。磁場はパルス強磁場を用いて最大 16T、光源には Gunn 発振器を用い、周波数域は 80GHz ~ 315GHz の範囲で測定した。試料に S 濃度 0%~12.5% の粉末試料を用いた。S の濃度を変えた試料において 4.2K ~ 350K の温度領域で強磁場 ESR 測定を行い S 濃度依存性、温度依存性について調べた。当日は極低温における ESR 測定および室温付近での ESR 測定の結果より、S をドーピングしたことによる効果を報告する。

充填スクッテルダイト化合物 $\text{CeRu}_4\text{As}_{12}$, $\text{CeOs}_4\text{As}_{12}$ の

光学伝導度と電子状態

自然科学研究科 博士前期課程 物理学専攻 (電子関連物理学講座)

長野修平、岡村英一、難波孝夫

充填スクッテルダイト化合物 RT_4X_{12} ($R = \text{希土類元素}$; $T = \text{Fe, Ru, Os}$; $X = \text{P, As, Sb}$) は、希土類イオンを多数の 15 属元素イオンからなるカゴで囲むという特徴的な結晶構造によって $4f$ 電子と伝導電子が強く混成 ($c-f$ 混成) した電子状態が実現している。そのため重い電子状態、価数揺動、非フェルミ液体、重い電子超伝導など様々な物性が観測され注目を集めている。 $R = \text{Ce}$ の充填スクッテルダイト化合物では、 $X = \text{P}$ の場合半導体的な振る舞いを示すことが報告されている。Ce は 3 価の場合 $4f$ 電子を 1 つ持つが、これらの化合物は 3 価の Ce に期待される格子定数より小さい値をとることから $c-f$ 混成が強く、 f 電子数は Ce 当たり 1 個より少ない価数揺動状態にあると考えられる。また、 $X = \text{Sb}$ の場合金属的な振る舞いを示すものが多く Ce は 3 価に近い状態であり $c-f$ 混成は弱いと考えられる。したがって $X = \text{As}$ の場合、イオン半径が P と Sb の中間であることから $\text{CeT}_4\text{As}_{12}$ は両者の中間的な性質をもつことが期待され、 $c-f$ 混成と物性の関係を調べる上で重要な物質である。しかし試料作成が困難であるため、これまでほとんど研究がなされていなかった。今回、室蘭工大の関根らが作成した $\text{CeRu}_4\text{As}_{12}$ 、 $\text{CeOs}_4\text{As}_{12}$ 試料の赤外反射分光を行い、光学伝導度を導出することによって $\text{CeRu}_4\text{As}_{12}$ 、 $\text{CeOs}_4\text{As}_{12}$ の電子状態を調べた結果について発表する。

Characterization of *Zea mays* cytochrome b_{561} by site-directed mutagenesis

Md. Motiur Rahman¹, Nobuyuki Nakanishi¹, and Motonari Tsubaki^{2,3}

¹Department of Molecular Science and Material Engineering, Graduate School of Science and Technology, Kobe University; ²Department of Chemistry, Graduate School of Science, Kobe University, 1-1 Rokkodai-cho, Nada-ku, Kobe, Hyogo 657-8501, Japan and ³CREST, JST, Japan

Cytochromes b_{561} are ascorbate-reducible newly described class of intrinsic transmembrane proteins with two hemes. Of particular interest is the presence of a number of plant homologous proteins having possible ascorbate- and monodehydroascorbate radical-binding sites proposed previously for mammalian cytochrome b_{561} . Previously, our group succeeded in molecular cloning of cytochrome b_{561} cDNA from corn *Zea mays*, its functional heterologous expression in yeast *Pichia pastoris* cells, and its purification. In the present study, we performed a site-directed mutagenesis study on the well-conserved Arg⁷² residue in the motif of ascorbate-binding site near the cytosolic heme centre. We hypothesized that the positively charged residue could play an important role in ascorbate-binding. Therefore, we generated several site-directed mutants for this Arg⁷² residue by substituting with Ala, Asp and Glu. For all the mutants, the reduction levels and spectral characteristics with ascorbate as a reductant were identical to those of WTZMb₅₆₁-His₆. Stopped-flow analyses for the site-directed mutants of *Zea mays* cytochrome b_{561} showed that the pH-dependent time-lag was almost completely lost in the Arg⁷² mutants. These results suggested that Arg⁷² residue has some roles for the proton transfer upon the electron transfer event from ascorbate but not for ascorbate binding.

ククミシンプロ配列の二次構造と自己阻害活性の相関

自然科学研究科 博士後期課程 生命機構科学専攻 (生物化学研究室)

中川真隆、宇野知秀、金丸研吾、山形裕士

【目的】私達は、メロン果実に蓄積するプロテアーゼ・ククミシンの cDNA をクローニングして植物セリンプロテアーゼとしては最初に一次構造を決定し、ククミシンがサチライシンファミリーの一員（サチラーゼ）であることを報告した。ククミシンは、N末端側に分泌シグナルであるプレ配列（22 残基）と、それに続くプロ配列（88 残基）を持つ前駆体として合成される。その後報告された多くの植物サチラーゼは、ククミシン同様、プロ配列を有する前駆体として合成されることが示唆されたが、プロ配列の機能は不明である。これまでに私達は、ククミシンプロ配列がククミシン酵素活性を強く阻害すること、およびプロ配列中の 2 カ所の領域が阻害に必要であることを報告した。今回は、ククミシンプロ配列の二次構造と自己阻害活性の相関を調べた。

【方法と結果】ククミシンプロ配列の種々の部分長配列、および部位特異的変異体（I35A、V36A、Y37A）を 6×His tag 融合タンパク質として大腸菌中で発現・精製し、250 - 190 nm の CD スペクトルと、ククミシンに対する阻害活性を測定した。その結果、二次構造の変化と阻害活性の減少の間に相関が認められた。このことから、プロ配列の自己阻害活性の発現には、プロ配列が特定の高次構造をとることが重要であることが示唆された。

果実特異的遺伝子発現機構の解析と 果実を用いたタンパク質発現システムの開発

自然科学研究科 博士前期課程 生物機能化学専攻 (生物化学研究室)

奥山 慎也、宇野 知秀、金丸 研吾、山形裕士

【目的】メロン由来のセリンプロテアーゼであるククミシンは、果実にのみ発現し果汁中に大量に蓄積する。私達は、ククミシンの果実特異的発現機構を転写レベルで解析している。これまでにメロン果実切片を用いた一過的遺伝子発現解析より、ククミシン遺伝子プロモーター中の TGTCACA モチーフを含む短い配列が果実特異的発現を調節するエンハンサー配列であることを報告した。また、酵母 one-hybrid システムを用いてこのモチーフに結合する 2 種類の転写因子(CmbZIP1 と CmbZIP2)を単離した。今回、これら転写因子の特性とともに、ククミシンプロモーターを利用したトマトの形質転換について報告する。

【方法・結果】メロン植物体における、CmbZIP1 と CmbZIP2 の発現時期、発現部位をノザン解析を用いて調べたところ、CmbZIP2 は果実特異的、時期特異的に発現していることを確認した。また、大腸菌で発現させた転写因子が TGTCACA モチーフを含む配列に結合することを EMSA で確認した。一方、ククミシンプロモーターと GUS レポーター遺伝子の融合遺伝子をトマト(Micro-Tom)に導入し、形質転換体における GUS の果実特異的発現を認めた。この結果は、果実に有用タンパク質を大量発現する植物の作出にククミシンプロモーターが利用できることを示している。

植物三量体 G タンパク質と相互作用するタンパク質の解析

自然科学研究科 博士前期課程 生物機能化学専攻 (生物化学研究室)

奥井里依、宇野知秀、金丸研吾、山形裕士

【目的】植物の三量体 G タンパク質 サブユニット (G) は、光やホルモンに対する応答、病原菌に対する防御応答、細胞分裂、発芽など、植物の生育や環境因子に対する様々な応答反応に関わっており、いくつかのシグナル伝達経路の統合ポイントであると考えられている。シロイヌナズナにおいては、1 種類しか存在しない G が様々なレギュレーターやエフェクターと相互作用して異なる機能を果たしていることが推測されるが、G と相互作用することが直接示されたタンパク質はほとんどない。私達は、酵母 Two-hybrid system を用いてシロイヌナズナの G と相互作用するタンパク質を検索し、新たにその候補 (GIP1;G -interacting protein1) の cDNA クローンを単離した。GIP1 は植物ホルモン合成酵素をコードしていた。今回、G と GIP1 の相互作用を詳細に解析した。

【方法・結果】G と GIP1 をそれぞれ大腸菌で発現・精製し、組換えタンパク質を用いて pull down assay を行い、相互作用を確認した。また、GTP 存在下で、GIP1 の酵素活性が G により強く阻害されることを明らかにした。また、G の活性化剤が組織中の GIP1 活性を抑制することを示した。以上の結果、植物において G が酵素の活性を調節していることを初めて明らかにした。

環境試料に対する加速器分析の適用

海事科学研究科博士前期課程海事科学専攻（粒子ビーム工学研究室）畝原啓

（共同研究者：藤井考明、谷池晃、古山雄一、北村晃）

近年、大気汚染・水質汚染といった環境問題や、食品安全性の観点から農作物の産地偽装などの問題が生じている。水質汚染物質、農作物の構成元素などの測定については、ICP-MS が従来用いられている。ICP-MS で用いる試料は強酸等による化学処理を必要とし、試料作製に必要とする時間も長い。一方、PIXE、NRA、RBS 等の加速器分析では酸等の薬品を使用する必要がなく、また固体試料のまま測定可能であるといった利点がある。

今回、ディーゼル機関の排気ガスを吸着させた濾紙、深江港の底質、中国産と国産(青森県)のニンニク等の各試料に対して加速器分析を行い、これら環境試料に対する加速器分析の有用性について調べた。

(1) 深江港の底質をサンプリングした試料等の NRA 分析の結果、B が約 150ppm 存在していることが明らかとなった。一般の海水中の B 濃度は 3~4ppm、地殻中では 10ppm であるので、B を含む汚染物質が深江港に沈積している可能性が指摘される。(2) 中国産と国産(青森県)のニンニクを自然乾燥させ、測定を行った。PIXE 分析では、中国産は国産に比べ、Fe と Sr が 2 - 3 倍多く含まれており、NRA 分析では、中国産ニンニクには ${}^7\text{Li}$ が $1.5 \times 10^{21}/\text{cm}^3$ と、国産の 100 倍以上存在していることがわかった。PIXE-NRA 併用法による産地識別法が有用と考えられる。(3) ディーゼル機関からの排気ガスを、大気粉塵濃度測定用の複合繊維濾紙に吸着させ、試料中に含まれる微量分析を行った。PIXE 分析では V, Ni, Zn が検出され、従来の測定方法では検出困難とされている S を RBS 分析で検出でき、加速器分析法の有用性が実証された。

(試料提供：岡村秀雄教授, 福土恵一教授, 藤田浩嗣教授)

MECHANISM OF TRANSMEMBRANE ELECTRON TRANSFER CATALYZED BY THE CYTOCHROME b561 HOMOLOGUE TUMOR SUPPRESSOR PROTEIN 101F6

Doctor Course in Chemistry - First Grade, Department of Chemistry,
Graduate School of Science, Kobe University

Mariam C. Recuenco, Fusako Takeuchi and Motonari Tsubaki

A growing number of proteins from various species have been found to be homologous to chromaffin vesicle cytochrome b561 and can be considered to be members of the cytochrome b561 family. Cytochrome b561 is a membrane heme protein that is involved in the transmembrane electron transfer from cytosolic ascorbate to intravesicular monohydroascorbate radical, a reaction that replenishes ascorbate for use as cofactor in the synthesis of neurotransmitters such as catecholamines and amidated neuropeptides. On the other hand, some tumor suppressor proteins were found to belong to the cytochrome b561 family and can be interesting subjects for investigation. Tumor suppressor proteins were believed to play important roles in tumor genesis and cancer development. A tumor suppressor protein that is coded by the gene 101F6 that is located in the human chromosome 3p.21.3 has been reported to be involved in the suppression of lung cancer developments by an unknown mechanism. With the purpose of studying the properties and mechanism of action of this protein, construction of heterologous expression systems is in progress.

Zea mays シトクロム b561 膜貫通部位特異的変異体の発現と精製

藤戸優充*, Md. Motiur Rahman, 中西伸行, 鏑木基成

*理学研究科 博士前期課程 化学専攻

シトクロム b561 は最初ウシの副腎髄質クロマフィン小胞膜中に発見された。6回膜貫通構造を有し、1分子中に細胞質側と小胞内側とに1個ずつヘムを結合している。細胞質側でアスコルビン酸より電子を受け取り、膜を貫通する分子内電子伝達を行った後、小胞内側のモノデヒドロアスコルビン酸を還元しアスコルビン酸を再生する。この一連の電子伝達反応により、小胞内に存在するドーパミン ヒドロキシラーゼによる神経伝達物質ノルアドレナリンの生合成に深く関与している。近年シトクロム b561 は種々の真核生物に存在し、大きなタンパク質ファミリーを形成している事が明らかとなった。しかしこのシトクロム b561 の高次立体構造は明らかにされておらず電子伝達機構も不明な部分が多い。当研究室では、メタノール添加により遺伝子発現誘導が可能なメタノール資化性酵母 *Pichia pastoris* GS115 を宿主とした発現系を用い、His-tag 融合型の膜タンパク質を大量発現させる系を確立している。本研究はこの発現系を利用し、植物トウモロコシ(*Zea mays*)由来のシトクロム b561 における膜貫通電子伝達反応機構を解明することを目的としている。具体的には、動植物の b561 の膜貫通領域で高度に保存された Trp135 残基の部位特異的変異体を大量発現・精製し、それらの電子伝達活性の解析により膜貫通電子伝達機構を解明する予定である。発現したタンパク質は DEAE イオン交換、Ni-NTA、PD-10 カラムに通し精製する。今後、stopped-flow 法とパルスラジオリシス法により電子伝達活性測定を行う予定である。

重い電子系化合物 YbXCu_4 ($X = \text{Au, Pd}$) の価数転移を伴う量子臨界現象

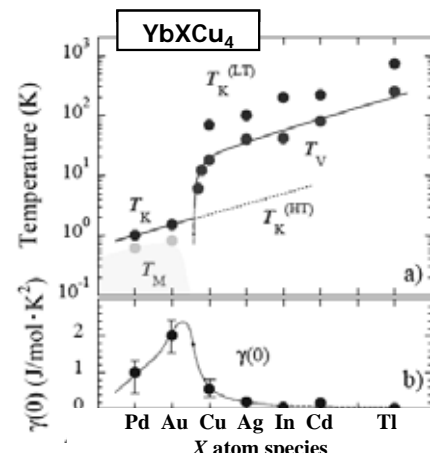
理学研究科 博士前期課程 物理学専攻

京大院理¹, 岡山大理², LANL³

横山誠也, 山本綾, 和田信二, 石田憲二¹, 田平景輔², 小手川恒², 小林達生², J.L.Sarrao³

YbXCu_4 化合物のシリーズは、X 原子を Pd, Au, Cu, Ag, In, ... の順に置換することにより、結晶構造を変えることなく Kondo 温度 T_K 、価数転移温度 T_V 、電子比熱係数 $\gamma(0)$ が系統的に変化し(図)、それに伴い、磁気秩序、磁気量子臨界と非フェルミ液体、重い電子、価数転移、と多様な物性を示すことから、Yb 系化合物の底流にある本質的な物理を解明・理解する上で重要な研究の場を提供している。これらの強相関電子物性分野を発現させている相互作用は基本的に低エネルギー領域にあり、その研究には NMR/NQR が有力な測定手段となる。

今回、我々は磁気秩序基底状態をとる YbAuCu_4 ならび YbPdCu_4 の磁場印加に伴う非磁性重い電子状態への転移の機構を NMR/NQR 測定によって微視的に研究した結果を報告する。



重い電子系弱強磁性化合物 YbRhSb の Sb-NQR による研究

理学研究科 博士前期課程 物理学専攻

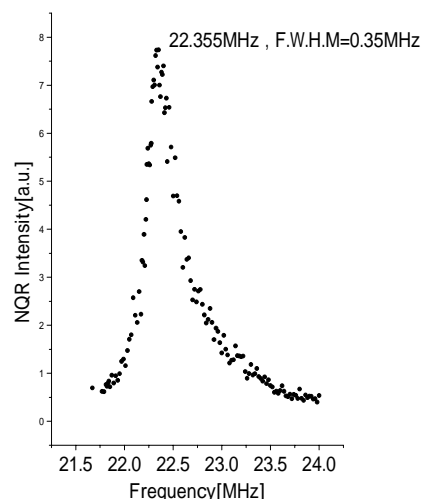
神戸大院理^A、東京理科大物理^B、広島大院先端^C

栗井佳樹、藤秀樹^A、和田信二^A、室裕司^B、拝崎幸雄^C、高畠敏郎^C

YbRhSb は電子比熱係数 $\gamma=370\text{mJ/molK}^2$ の重い電子系化合物であることが報告されている[1]。この物質は 2.7K で強磁性転移を示すが、自発磁化が $3 \times 10^{-3} \mu_B/\text{Yb}$ と極めて小さく、このことは傾角反強磁性構造によるものと考えられている。

本研究ではまず、多結晶 YbRhSb 試料の Sb 核の NQR スペクトルの測定を行い、続いて Sb 核での核スピン-格子緩和率 $1/T_1$ を測定した。核スピン-格子緩和率は、磁気転移温度以上では Korringa relation ($T_1T=\text{const.}$) を満たさず、局所的な振る舞い ($T_1=\text{const.}$) も示さないという振る舞いをした。この振る舞いについて議論する。

[1]Y.Muro et al ,PHYSICAL REVIEW B **69**,020401(R)(2004)



充填スクッテルダイト化合物 SmRu₄P₁₂ の NMR/NQR

自然科学研究科 博士後期課程 数物科学専攻 (電波物性研究室)

東大物性研^A、徳島大総合^B、首都大^C

正木了、水戸毅、藤秀樹、和田信二、瀧川仁^A、菅原仁^B、菊地大輔^C、佐藤英行^C

希土類化合物における電荷・スピン・軌道の自由度の秩序化に伴う物理現象は、我々に多様な物性研究を提供しています。その中で軌道自由度が関わる秩序は、電荷やスピンの秩序と違って、秩序の情報を感度良く観測できる実験手段が現在殆どなく、実験的研究の進展を困難なものにしている現状にあります。それ故奇妙な相転移とされ、その解明は物性研究の課題の一つとなっています。

本研究は、原子核が持つスピンと電気四極子をプローブとして観測核の周囲の磁氣的・電氣的情報をミクロな観点から詳細に観測することができる核磁気共鳴(NMR)と核四重極共鳴(NQR)法を用いて、この新奇な相転移の機構を明らかにすることを目的としています。実際、我々はこれまでに、電気抵抗や比熱といったマクロ測定により 16.5K での金属 - 絶縁体転移に軌道秩序が隠れていると示唆されている SmRu₄P₁₂ 化合物において、世界で初めて ¹⁰¹Ru-NQR の観測に成功し、*f* 電子の四極子秩序が生じていることを明確に示す実験結果を得ました。今回のポスターでは、詳細な ¹⁰¹Ru-NQR 測定の実験結果と、NQR 測定と相補的に現在進めている超伝導マグネット中で三次元的な角度変化が可能な二軸回転 NMR プローブを用いた単結晶試料 SmRu₄P₁₂ の ³¹P-NMR 測定の結果も含め発表する予定です。

ユウロピウム錯体溶液の蛍光挙動に対する溶存種の影響

工学研究科 博士前期課程 応用化学専攻 (応用無機化学研究室)

清水智子、水畑 穰、出来成人

希土類は 4f 軌道間遷移により発光材料として近年盛んに研究されている。希土類からの発光は希土類周りの環境により影響を受けることが知られており、希土類に配位させる有機分子との電荷移動や、溶媒中に共に溶存する金属微粒子の増強電場により発光増強が期待される。

本研究室では、ユウロピウム錯体溶液に銀微粒子を溶存させ、溶液内で高次構造を持たせることによりユウロピウムからの発光強度が増強されることを報告している。

ユウロピウム錯体のジメチルホルムアミド溶液と銀微粒子を混合し、銀微粒子の溶存状態について検討を行った。ユウロピウム源を硝酸物、塩化物とし、配位子はジニコチン酸、ジピコリン酸とした。ユウロピウム濃度は 250 μM とした。ユウロピウム源、配位子を変えることで可視吸収スペクトルの時間的な変化は異なり、銀微粒子の溶存状態に差異があることが明らかになった。プラズモンおよび散乱に基づき、これらの因子が溶液内での銀微粒子の安定性に影響を及ぼすことが明らかになった。

脂肪族 4 級アンモニウムイオンからなるイオン液体の局所構造解析

工学研究科 博士課程前期 応用化学専攻 (応用無機化学研究室)

箕輪 剛、水畑 穰、出来成人

4 級アンモニウムイオンを含むイオン液体は、その構成イオンが複雑な形状を有し、両親媒性イオンの特徴に起因するイオン間相互作用が生じるため、構造的な周期性や電子密度の偏りが存在し、分子レベルの不均一性が生じると考えられる。本研究では、SAXS 測定を用い、非対称トリメチル 4 級アンモニウム系イオン液体の構造についての検討を試みた。

SAXS 測定の結果より、アルキル鎖長 $n=5$ 付近から $q=2-4 \text{ nm}^{-1}$ にピークが確認された。これは 4 級アンモニウムカチオンのアルキル鎖からなる局所構造が、van der Waals 力により形成されたことが示唆される。第 2 のカチオンがイオン液体中の構造に与える影響について検討を行った。トリメチルヘキシルアンモニウムイオン(N1116)を含む $\text{Li}_x\text{N1116}_{(1-x)}\text{TFSI}$ ($x=0, 0.10, 0.30, 0.50$) に対する SAXS 測定の結果より、LiTFSI の添加量が増加するに伴い、 $q=4 \text{ nm}^{-1}$ 付近のピーク強度の増加が確認された。これは Li^+ が TFSI $^-$ イオンと強く相互作用するために、4 級アンモニウムカチオンの構造規則性が増大したと考えられる。

協同的基質認識能を有するテラーメイドレセプターの構築

自然科学研究科 修士課程 応用化学専攻
森拓也、竹田幸平、菱谷隆行、竹内俊文

外部からの信号に応じて分子認識能を調整することが可能なポリマーは、新規インテリジェントマテリアルとして様々な用途に利用可能である。当研究室が検討した分子鑄型法の技術は、テラーメイドな手法でターゲット分子に対して相補的なナノ空間を創生することができる手法である。本研究では、共有結合型インプリント法を適用して基質結合サイトを構築し、この結合部位近傍に様々な官能基を導入可能な認識部位を構築した。さらに、得られたインプリントポリマーのナノ空間内に異なる官能基を導入し、ターゲット分子に対する結合能評価を行った。

ビスフェノールAをターゲット分子とし、ジスルフィド結合をもつ2官能性の新規機能性モノマーを合成した。これをスチレン・ジビニルベンゼンとラジカル共重合することにより目的の架橋高分子を合成した。その後還元反応を行うことで機能変換可能なインプリントポリマーを構築した。得られた高分子はジスルフィド交換反応を利用してカルボキシル基やピリジル基などの異なる官能基をもつインプリントポリマーに変換可能であり、基質選択性を変化させることができた。また、官能基変換は繰り返し制御可能であり、それに応じて認識能を調整することも可能であった。本手法により得られるナノ空間はテンプレートの大きさで制御できるため、ターゲット分子に対してテラーメイドな分子認識能をもつ高分子材料が創生できることを意味している。

水溶性ポルフィリンを用いたタンパク質認識インプリント材料の開発

自然科学研究科 修士課程 応用化学専攻
税所亮太、清水麻里、菱谷隆行、竹内俊文

抗体を用いないタンパク質の認識材料は、分離材料や疾病の診断など様々な用途に利用できる。その際に効率的な結合能を獲得するためには、タンパク質と相互作用する小分子リガンドの選択が重要となる。本研究では、金属錯体であるポルフィリン化合物を認識部位とする人工レセプターの合成について検討を行った。ポルフィリン化合物はその中心に金属配位能を有する部位をもち、配位結合・疎水性相互作用・スタッキングなどを複次的に機能させて、タンパク質に対する効率的なリガンドとなることが期待される。本研究では、当研究室で検討してきたモレキュラーインプリンティングの手法を重合性ポルフィリンの固定化に応用することにより、特定タンパク質に対して効率的に認識能をもつ人工材料の開発を行った。

カルボキシル基を3つもつ重合性の水溶性ポルフィリンを合成し、機能性モノマーとした。これと鑄型タンパク質とを複合化させ、金基板上においてタンパク質・インプリントポリマーの合成を行った。得られた薄膜について SPR 測定により基質タンパク質との相互作用を検討した結果、RNase に対して高い親和性を有するインプリントポリマーを合成することに成功した。さらに、鑄型効果により、ターゲットタンパク質に対する選択性も向上することが判明した。ポルフィリン化合物はその中心金属をかえることで配位能を変化させることが可能であり、本手法が汎用性の高い効率的な人工タンパク質認識材料として有望であることが示された。

緑色培養細胞の光独立栄養培養法の改良と細胞特性の解析

農学研究科 博士前期課程 生命機能科学専攻 (生物化学研究室)

李棟梁、宇野知秀、山形裕士、金丸研吾

【目的】シロイヌナズナ由来の T87 緑色培養細胞は 90 年代以降、ストレス応答、栄養応答、ホルモン応答、概日リズムなどの研究に利用されている。均質かつ大量のサンプルを短期間で得られる点から、細胞小器官、微量タンパク質の精製といった生化学的解析や物質生産モデル系においても T87 培養細胞は植物個体に比べてメリットがあり、今後さらなる活用が期待される。しかし、従来法では T87 細胞は、ショ糖添加培地での培養で、生育速度に明暗は関係ないなど、葉緑体や光合成に関連した現象の研究や活用には問題があることが示唆された。そこで我々は、この細胞の光独立栄養培養系を開発・改良し、確立した T87auto 細胞の生理的特性を解析し、転写、翻訳、光応答について植物個体と比較した。

【方法と結果】液体炭酸バッファーを用いた懸濁培養法を改良し、T87 独立栄養培養細胞を確立した。従来の T87 培養細胞より、緑化の促進、クロロフィル含量の増加、光合成能の上昇が認められた。T87 光独立栄養培養細胞の有用性と可能性を検討するために、転写・翻訳・光応答レベルでの遺伝子発現量を解析し、植物個体と比較した。その結果、植物個体より光合成関連遺伝子の発現量が低いものの、光応答性が認められた。このことから、T87 独立栄養培養細胞がスクロース源含まない培地での培養によって、葉緑体機能が回復し、光合成能をもつ緑色細胞に馴化したことを示唆された。

シロイヌナズナ 5'-ALA デヒドラターゼの生理機能および 酵素学的性質の解析

自然科学研究科 博士前期課程 生物機能化学専攻 (生物化学研究室)

天尾雅、宇野知秀、山形裕士、金丸研吾

【目的】植物葉緑体ではクロロフィルとヘムなどテトラピロール類の合成が行われている。この合成経路の中間基質であるアミノレブリン酸(ALA)は農業、微生物利用、医療など様々な分野で利用が進む有用物質である。そこで我々は、植物細胞内での ALA 含量の人為的増産を目指して、その鍵と考えられる遺伝子を 35S プロモーター制御下で過剰発現したシロイヌナズナ形質転換体を作成している。今回報告する ALAD1 は ALA を PBG に変換する酵素である。ALAD1 過剰発現植物体では、生育後期に茎葉の黄化が認められたが、捻性は維持され、生育速度もほぼ正常であった。本研究は、この植物体で見られる黄化現象と ALAD1 の生理機能や酵素学的性質との関係を明らかにすることを目的とした。

【方法と結果】

ALAD1 過剰発現体の緑葉と黄化葉それぞれについて、細胞内の ALA 蓄積量や ALAD1 転写量、ALAD 活性を測定したところ興味深い結果が得られたので報告する。また生育条件を連続明条件下と明暗周期条件下で比較すると、連続明条件下ではほとんど黄化しなかった。そこで光合成による葉緑体内の酸化還元反応が ALAD1 活性に与える影響と黄化の関係を検討するため、大腸菌により発現、精製したシロイヌナズナ ALAD1 タンパク質を用いて、ALAD1 活性に対する酸化剤や還元剤による影響など酵素学的性質を調査した。

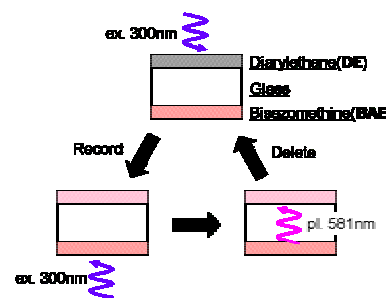
Photoswitching of Photochromic Diarylethene Using Bisazomethine Dye

Graduate School of Sci. & Tech., Doctoral Course, Mol. Sci. & Mater. Eng.

K. Kinashi, T. Kotake, Y. Ono, K. Ishida, Y. Ueda

Novel reversible photoswitching system was consisted of diarylethane/glass/bisazomethine three-layered structure. Diarylethane and bisazomethine used here are 1,2-bis (2,4-dimethyl-thiophene-3-yl) perfluorocyclopentene (DE) and *N,N*-bis[(4-(*N,N*-diethylamino) benzylidene) diaminomaleonitrile (BAE).

Bisazomethane is blue-violet compound and has an absorption in the wavelength region from 400 to 700 nm. Upon UV light irradiation from 1 layer side as recording in the three-layered structure, the color of DE changed from colorless to colored (red). When UV light was irradiated from BAE layer side, on the other hand, DE was returned to colorless by fluorescence with 581 nm light from BAE. Upon visible light exposure from BAE layer side, the colored 1 did not returned to colorless because visible light is absorbed in BAE. Therefore, it is concluded that reversible photoswitching function is carried out by a sandwiched structure consisted of diarylethane/glass/bisazomethine three-layered structure.



硫酸リチウム軽水溶液電気分解電極における Li 同位体比の核反応分析

海事科学研究科博士前期課程海事科学専攻

能見貴佳、山口竜弥、杉原拓磨、吉一仁、谷池晃、古山雄一、北村晃

岩手大学工学部電気電子工学科山田研究室では電気分解電極試料中の元素組成を調べている。幾つかの試料のうち、硫酸リチウム軽水溶液中で電気分解を行った蒸着 Ni 薄膜陰極中の Li 同位体比が天然 Li 中の存在比と異なっていることを示唆する TOF-SIMS 測定結果が得られた。

本研究では岩手大が行った分析とは別の手法、即ちタンデム・バンデグラーフ型静電加速器 (PELLETRON 5SDH-2) を使用した核反応分析法 (Nuclear Reaction Analysis; NRA) を用いて、この同位体比を分析する。それにより、この現象のさらなる解明を行い、実験結果の信頼性を高めることを目的としている。上記の試料のほか、対照試料として同一構造・組成の非電気分解試料と天然組成の炭酸リチウム Li_2CO_3 圧粉板及びテフロン (PTFE) について、 ${}^6\text{Li}(d,2\alpha){}^7\text{Li}(p,2\alpha)$ NRA を行い、同位体比を議論する。

若手フロンティア研究会 2007 概要集

平成19年12月18日発行

神戸大学研究基盤センター
神戸大学研究推進部研究推進課
〒657-8501 神戸市灘区六甲台町1 - 1
<http://www.csrea.kobe-u.ac.jp/>
TEL 078 - 803 - 5394