

神戸大学研究基盤センター

# 若手フロンティア研究会2008 概要集

2008年12月24日（水）

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】

フェロセン骨格を含むイオン液体の合成と性質  
理学研究科 博士前期課程 化学専攻 稲垣 堯

### P002 【アイソトープ部門】

色素体アセチルCoAカルボキシラーゼの発現と機能  
農学部 生物機能化学科 生物化学研究分野 小島 志織

### P003 【アイソトープ部門】

色素体転写・翻訳装置と機能に関する因子の探索と解析  
農学研究科 生命機能科学専攻 生物化学研究分野 益 祐美子

### P004 【アイソトープ部門】

色素体転写装置RPOTmp欠損変異株の生化学的解析  
農学研究科 生命機能科学専攻 生物化学研究分野 李 棟梁

### P005 【極低温部門】

Ni(dmit)<sub>2</sub> スピンラダー物質の不純物誘起微細構造  
理学研究科 博士前期過程 物理学専攻 朝倉 淳

### P006 【極低温部門】

THz領域での信号検出に向けたカンチレバーESR測定装置の開発  
理学研究科 博士前期過程 物理学専攻 水野 議覚

### P007 【極低温部門】

カゴメ格子磁性体Cu<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(OH)<sub>2</sub>・2H<sub>2</sub>Oの強磁場 ESR  
理学研究科 博士後期課程 物理学専攻 張 衛民

### P008 【アイソトープ部門】

*Lactococcus lactis* subsp. *cremoris* FC菌の腸管炎症抑制効果  
農学研究科 博士前期課程 生命機能科学専攻 田之上 大

### P009 【極低温部門】

ヘリウムフリー超伝導磁石を用いた強磁場ESRシステムの開発  
理学研究科 博士前期課程 物理学専攻 近藤 健太

### P010 【極低温部門】

低次元磁性体Cu<sub>3</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub>のミリ波、サブミリ波ESR測定  
理学研究科 博士前期課程 物理学専攻 吉田 喬久

### P011 【機器分析部門】

新規還元剤による金ナノ粒子の合成と表面の官能基化  
工学研究科 博士後期課程 応用化学専攻 杉江 敦司

### P012 【機器分析部門】

頭尾構造の制御されたオリゴチオフェン誘導体の合成  
工学研究科 博士前期課程 応用化学専攻 増田 直之

### P013 【極低温部門】

High field and low temperature ESR measurements of honeycomb lattice antiferromagnet Bi<sub>3</sub>Mn<sub>4</sub>O<sub>12</sub>(NO<sub>3</sub>)  
Physics Department, Graduated School of Science F. Elmasry

### P014 【極低温部門】

多周波ESRを用いたボンド交替鎖系Pb<sub>2</sub>V<sub>3</sub>O<sub>9</sub>の研究  
理学研究科 博士前期課程 物理学専攻 日野 俊一

### P015 【極低温部門】

高感度テラヘルツESR測定のためのカスタムカンチレバー開発  
理学研究科 博士前期課程 物理学専攻 小西 和也

**P016 【アイソトープ部門】**

筋肉細胞における3-Oアシルカテキンによるグルコース取り込み促進効果  
農学研究科 博士前期課程 生命機能科学専攻 布施 直也

**P017 【極低温部門】**

パイロクロア型磁性体  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  のサブミリ波 ESR から見る異常な基底状態  
理学研究科 博士後期課程 物理学専攻 友尾 水樹

**P018 【極低温部門】**

三角格子反強磁性体  $\text{InMnO}_3$  に対する強磁場 ESR 測定  
理学研究科 博士課程前期 物理学専攻 松見 成朗

**P019 【アイソトープ部門】**

ヒトインターフェロン  $\alpha$  を産生するトマトの開発  
農学研究科 博士前期課程 生命機能科学専攻 武 美恵子

**P020 【極低温部門】**

充填スクッテルダイト化合物  $\text{CeRu}_4\text{Sb}_{12}$  の高圧下における電子状態研究  
理学研究科 博士前期課程 物理学専攻 北村 領佑

**P021 【機器分析部門】**

光触媒反応場における局所水和構造計測  
理学研究科 博士前期課程 化学専攻 日浅 巧

**P022 【機器分析部門】**

白金担持二酸化チタン表面の組成・構造分析  
理学研究科 博士前期課程 化学専攻 片岡 涼美

**P023 【アイソトープ部門】**

細胞内への糖取込み活性測定における RI 法と non-RI 法の比較  
農学部 生物機能化学科 澤田 圭介

**P024 【アイソトープ部門】**

ダイズ根粒菌の転写因子 NodD1 の膜局在と活性化  
農学研究科 博士前期課程 生命機能科学専攻 高田 洋平

**P025 【機器分析部門】**

イオンクラスター内における液相析出法 (LPD) 析出物の評価  
工学研究科 博士前期課程 応用化学専攻 長谷川 敬士

**P026 【機器分析部門】**

Pt-Ru 系合金 / ポリピロール担持カーボンの作製  
工学研究科 博士前期課程 応用化学専攻 松本 克公

**P027 【機器分析部門】**

TFSI-FSI 系アニオンを有するアニオン 2 元系イオン液体の物性  
工学研究科 博士前期課程 応用化学専攻 国方 伸亮

**P028 【極低温部門】**

重い電子系弱強磁性体  $\text{YbRhSb}$  の Sb-NMR/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

**P029 【アイソトープ部門】**

枯草菌の *scyllo*inositol 脱水素酵素遺伝子の同定  
農学研究科 博士後期課程 生命機能科学専攻 森永 哲郎

**P030 【機器分析部門】**

金属ナノ構造の表面プラズモン励起によるシリコンナノ結晶の発光増強  
工学研究科 博士前期課程 電気電子工学専攻 望月 有吾

P 0 3 1 【極低温部門】

Oxidative Conversion of Functionalized 3,4-Dihydropyrimidin-2(1*H*)-ones to the Corresponding Pyrimidin-2(1*H*)-ones Using Activated Carbon-Molecular Oxygen System

理学研究科 博士前期課程 化学専攻 奥長 健一

P 0 3 2 【極低温部門】

層状超伝導物質 $\text{Li}_x\text{ZrNCl}$ の $^{15}\text{N}$ -NMRによる研究

理学研究科 博士前期課程 物理学専攻 大城 理

P 0 3 3 【機器分析部門】

低加速電圧SEMによる多価イオン照射領域の観察

理学研究科 博士前期過程 物理学専攻 大西 弘行

P 0 3 4 【極低温部門】

クラスレート化合物 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$ のGa-NMRによる研究

理学研究科 博士前期過程 物理学専攻 園田 寛智

P 0 3 5 【極低温部門】

パイロクロア化合物の光学応答

理学研究科 博士前期課程 物理学専攻 正司 康

P 0 3 6 【機器分析部門】

金属/誘電体/金属構造に埋め込まれた色素の発光増強メカニズム

工学研究科 博士前期課程 電気電子工学専攻 前川 朗通

P 0 3 7 【極低温部門】

重い電子系化合物 $\text{YbXCu}_4$ (X=Cd,Tl)の光学伝導度と電子状態

理学研究科 博士前期課程 物理学専攻 宮田 和明

P 0 3 8 【極低温部門】

Novel *N,N'*Bidentate Ligands for Enantioselective Copper(II)-Catalyzed Allylic Oxidation of Cyclic Olefins  
Dept. of Frontier Research and Technology, Headquarters for Innovative Cooperation Qitao Tan

P 0 3 9 【極低温部門】

Convenient Synthesis of Linear-extended Bipyridines Involving a Central Phenyl Linking Group

Department of Chemistry, Graduate School of Science Zhibin Gan

P 0 4 0 【極低温部門】

Efficient Synthesis of Rare Sugar D-Allal via Reversal of Diastereoselection in the Reduction of Protected 1,5-Anhydrohex-1-en-3-uloses: Protecting Group Dependence of the Stereoselection

理学研究科 博士前期課程 化学専攻 藤原 嵩士

P 0 4 1 【極低温部門】

Novel *N,N,P*tridentate Ligands for the Highly Enantioselective Copper-catalyzed 1,4-Addition of Dialkylzincs to Enones

理学研究科 博士前期課程 化学専攻 福澤 比斗実

P 0 4 2 【極低温部門】

Chiral Schiff bases as Highly Active and Enantioselective Catalysts in Catalytic Addition of Dialkylzinc to Aldehydes

理学研究科 博士前期課程 化学専攻 佐野 友紀

P 0 4 3 【アイソトープ部門】

膜貫通部位特異的変異体導入による *Zea mays*由来cytochrome *b<sub>561</sub>*の電子伝達活性解析

理学研究科 博士前期課程 化学専攻 藤戸 優充

P 0 4 4 【極低温部門】

77 Kにおける渦鞭毛藻の超高速時間分解蛍光

理学研究科 博士前期課程 化学専攻 田中 一徳

**P 0 4 5 【機器分析部門】**

High-level Expression and Functional Characterization of a Cytochrome b561 Homologue Coded by the Candidate Human Tumor Suppressor Gene 101F6

理学研究科 博士後期課程 化学専攻

Mariam C. Recuenco

**P 0 4 6 【アイソトープ部門】**

線虫におけるcytochrome *b561*ホモログ*C.ele1*の生化学的解析

理学研究科 博士前期課程 化学専攻

三浦 雅央

**P 0 4 7 【極低温部門】**

クロロフィル*d*型ラン藻*Acaryochloris* sp. strain Awajiにおける励起エネルギー移動

理学研究科 博士前期課程 化学専攻

福谷 通孝

**P 0 4 8 【機器分析部門】**

二官能性フォトクロミック化合物の合成とその励起状態ダイナミクス

工学研究科 博士前期課程 応用化学専攻

小野 陽子

**P 0 4 9 【機器分析部門】**

真空蒸着プロセスにおける有機分子の熱力学挙動と薄膜形成メカニズム

工学研究科 博士後期課程 応用化学専攻

西村 聡一

**P 0 5 0 【機器分析部門】**

低環境負荷な分極反転デバイス応用に向けた有機強誘電体のナノ構造形成

工学研究科 博士前期課程 応用化学専攻

黒田 雄介

**P 0 5 1 【機器分析部門】**

火星起源隕石Yamato nakhliteのチタン磁鉄鉱中の空孔量の測定

理学研究科 博士前期課程 地球惑星科学専攻

圓岡 真知

**P 0 5 2 【極低温部門】**

重い電子Yb化合物における磁気量子臨界点近傍物性のNMRによる研究

理学研究科 博士前期課程 物理学専攻

横山 誠也

**P 0 5 3 【機器分析部門】**

カンラン石の水熱変成実験；隕石の水質変成におけるFe含有量の効果

理学研究科 博士前期課程 地球惑星科学専攻

森永 慎也

**P 0 5 4 【極低温部門】**

拡張カリックスフィリン金属錯体のエナンチオメリックならせん構造形成

理学研究科 博士前期課程 化学専攻

岡崎 菜穂

**P 0 5 5 【極低温部門】**

*In vitro* development of pig oocytes to the blastocyst stage after intracytoplasmic sperm injection (ICSI) using preserved spermatozoa in liquid form

Department of Bioresource Sciences

Nguyen Thanh Binh

**P 0 5 6 【機器分析部門】**

電子刺激脱離したイオン結晶表面モフォロジーの照射量依存

大阪教育大学大学院 教育学研究科 理科教育専攻

松本 雄吾

**P 0 5 7 【機器分析部門】**

原子間力顕微鏡を用いたアプタマーの選抜

工学研究科 博士後期課程 応用化学専攻

宮地 佑典

**P 0 5 8 【機器分析部門】**

温度応答性磁性ナノ粒子を用いた迅速かつ高効率なアフィニティー分子の選抜法の確立

工学研究科 博士後期課程 応用化学専攻

福田 展雄

## フェロセン骨格を含むイオン液体の合成と性質

理学研究科 博士前期課程 化学専攻

稲垣堯、持田智行

近年、オニウム塩を用いたイオン液体が多数合成されている。イオン液体は多様な物性・機能性を示すことで注目されている。

本研究では、フェロセン類をカチオンとする新しいイオン液体群 (図1) を開発した。これらの物質の多くは固相反応によって簡便かつ定量的に合成することが可能である。無置換のフェロセニウム塩は融点が 100℃ 以上であるが、単純な置換基を導入するだけで融点が顕著に低下し、イオン液体となる。このようにフェロセン骨格はイミダゾール等と同様にイオン液体を与える骨格として汎用性を持つ事が明らかになった。また、これらのイオン液体は常磁性であり、磁性流体として振舞う。ここではさらに、中心金属が Co の物質 (コバルトセン系イオン液体) についても合成と評価を行った。

本発表では、これらの物質の合成法、及び熱物性、磁気物性について報告する。

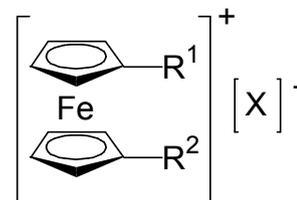


図1. フェロセン系イオン液体の構造式 (X=フッ素系アニオン)

## 色素体アセチル CoA カルボキシラーゼの発現と機能

農学部 生物機能化学科 生物化学研究分野

小島志織、山本俊佑、宇野知秀、山形裕士、金丸研吾

アセチル CoA カルボキシラーゼ(ACCase)は植物細胞において新規脂肪酸合成の最初の反応を触媒する重要な酵素で、アセチル CoA を基質としてマロニル CoA を合成する。アセチル CoA カルボキシラーゼは細胞質と葉緑体に局在しており、マルチサブユニット(MS)型のアセチル CoA カルボキシラーゼが色素体で、マルチファンクショナル型(MF, シングルサブユニット型)が細胞質で主に機能している。私達は、核コードの色素体 T7 フェージ型 RNA ポリメラーゼ RPOTp と連動して機能する遺伝子の一つとして、35 アミノ酸配列の繰り返しモチーフ(PPRモチーフ)を持つタンパク質のひとつをみつけた。この PPRTp のノックアウト株では葉緑体が全く発達せず、地上部の形態形成も強い異常を示した。そして色素体ゲノムコードの *accD* の RNA 編集(mRNA の特定 C の U への変換)が起こっていないことを見いだした。*accD* は MS 型アセチル CoA カルボキシラーゼの 4 つのサブユニットの一つ、CTB(carboxyl transferase  $\beta$  サブユニット)をコードしている。そこで本研究では、色素体アセチル CoA カルボキシラーゼの活性の測定系の確立と、両アセチル CoA カルボキシラーゼの *in vitro* 再構成系の構築を目的に、まず各サブユニットの大量発現系の構築を pCold TF ベクターで行った。その結果、低温誘導によって、各サブユニットはほぼ可溶性画分に発現した。これらの結果をもとに今後の研究展望と、色素体転写系と脂肪酸合成系の関係について考察する。

## 色素体転写・翻訳装置と機能に関する因子の探索と解析

農学研究科 博士前期課程 生命機能科学専攻 生物化学研究分野

益祐美子、宇野知秀、山形裕士、金丸研吾

植物の色素体やミトコンドリアには固有のゲノム DNA が存在し、ユニークな遺伝子発現機構を有している。このうち色素体における転写は NEP (nuclear-encoded RNA polymerase) と PEP (plastid-encoded RNA polymerase) の二つの RNA ポリメラーゼが担っているが、他にも核コードの様々な因子が色素体に輸送されて、直接、間接に遺伝子発現に関与、制御していると考えられている。我々はモデル植物シロイヌナズナの NEP のひとつである RPOTp と PEP のシグマサブユニットのうち葉緑体発達初期に必要な SIG6 と発現相関性が非常に高い遺伝子を、マイクロアレイデータを元に構築された遺伝子発現相関データベースである ATTED II で探索した。その結果、2つの PPR 遺伝子を見いだした。PPR は 35 アミノ酸からなる特徴的な繰り返しアミノ酸配列構造(PPR モチーフ)をもち、その多くが特定の RNA 配列と結合能を有することが示唆、推定されている。PPR は特に高等植物で巨大なファミリーを形成しており、色素体やミトコンドリアにおける遺伝子発現の転写後調節や翻訳制御に関与することが報告され始めている。そこでこの2つの PPR(PPRS6a と PPRS6b)がどのように色素体の遺伝子発現機構に関与しているかについて明らかにするため、各ノックアウト変異体の取得とその解析を現在進めている。本ポスターではその途中経過と今後の展望について概説し、色素体における PPR タンパク質の機能について考察する。

## 色素体転写装置 RPOTmp 欠損変異株の生化学的解析

農学研究科 博士前期課程 生命機能科学専攻 生物化学研究分野

李 棟梁、宇野知秀、山形裕士、金丸研吾

高等植物色素体では T7 フェージ型とバクテリア型の二種類の異なる転写系が存在しており、両者の独立かつ協調的な働きによって、色素体の機能発現と維持がなされている。双子葉植物の T7 フェージ型 RNA ポリメラーゼには、色素体のみに局在する RPOTp に加えて、ミトコンドリアと両局在性が報告されている RPOTmp の構造的には類似した二種類が存在している。これまでに、RPOTp と RPOTmp の機能的相補と時期・組織特異的発現様式、*in vitro* での転写活性の違いに関していくつか報告がなされているが、RPOTmp の生理的機能と重要性に関しては、まだ未解明の部分が多い。今回我々は *rpoTmp* 欠損株では、生育初期段階において、mRNA 発現量の低下とリボソームタンパク質群の発現上昇が起こることを見いだした。また、色素体翻訳阻害剤処理に対するリボソームタンパク質群の発現応答が弱まる傾向を認めた。さらに RPOTmp の転写・翻訳系への関与の機構を明らかにするため、色素体転写系遺伝子の発現や色素体翻訳活性の変動と光合成タンパク質の発現量について、野生株と *rpoTmp* 欠損株の違いを明らかにした。また欠損株では、光ストレス感受性が高まっていることを見いだした。これらの結果をもとに、色素体の転写、翻訳、ストレス応答における RPOTmp の機能について考察する。

## Ni(dmit)<sub>2</sub> スピンラダー物質の不純物誘起微細構造

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）、  
神戸大分子フォトセ<sup>1</sup>、阪府大院理<sup>2</sup>、阪府大ナノ研<sup>3</sup>、北大電子研<sup>4</sup>

朝倉淳、藤澤真士<sup>1</sup>、大久保晋<sup>1</sup>、太田仁<sup>1</sup>、西原禎文<sup>2,3</sup>、芥川智行<sup>4</sup>、中村貴義<sup>4</sup>、細越裕子<sup>2,3</sup>

スピンラダー物質は、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ており、理論的・実験的に活発に研究されてきた分野である[1]。典型物質である SrCu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の磁性イオン Cu を非磁性イオンの Zn で一部置換した物質は、反強磁性秩序を発現することが発見され、スピン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 [Ph(NH<sub>3</sub>)][18crown-6][Ni(dmit)<sub>2</sub>] も、典型的なスピンラダー物質である [2]。[Ni(dmit)<sub>2</sub>] 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 [Au(dmit)<sub>2</sub>] で置換した [Ph(NH<sub>3</sub>)][18crown-6][Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>1-x</sub>[Au(dmit)<sub>2</sub>]<sub>x</sub> の単結晶合成に成功した。我々はこのスピンラダー物質の不純物効果を微視的に調べるため本物質の ESR 測定を行い、共鳴吸収の観測に成功した。高い分解能の高周波・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「スピンドイマー」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微細構造のシグナルを観測し、その禁制遷移の観測にも成功した。当日はこの非自明な微細構造の  $D$  項やその起源について詳細に議論する。

[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)

## THz 領域での信号検出に向けたカンチレバー ESR 測定装置の開発

理学研究科 博士前期課程 物理学専攻<sup>1</sup>、神戸大院理<sup>2</sup>、分子フォトセ<sup>3</sup>

水野議覚<sup>1</sup>、大道英二<sup>2</sup>、太田仁<sup>3</sup>

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]。

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 $\mu$ m のオーダーの試料で測定を行うことが可能である。

今回我々は定常磁場においてカンチレバー ESR 測定に光変調法を適用し感度の向上を図った。光変調法とは交流測定を行い、ノイズを軽減すると共にカンチレバーに強制的に共鳴を起こさせ信号強度の増大させる方法である。成果としてはこれまでの直流測定と比べ信号雑音比として 150 倍の向上を得ることができた[2]。さらにこの光変調法をパルス磁場下への適用にも成功した。パルス磁場は容易に高磁場を得ることができるので、この結果はカンチレバー ESR による THz 領域での ESR 検出へ向けた大きな前進となった。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] H. Ohta *et al.*, *AIP Conf. Proceedings* **850** (2006) 1643

[2] E. Ohmichi *et al.*, *Rev. Sci. Instrum* **79** (2008) 103903

## カゴメ格子磁性体 $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の強磁場 ESR

理学研究科 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<sup>A</sup>, 神戸大研究基盤セ<sup>B</sup>, 東大物性研<sup>C</sup>

張衛民, 大久保晋<sup>A</sup>, 太田仁<sup>A</sup>, 藤澤真士<sup>A</sup>, 櫻井敬博<sup>B</sup>, 吉田紘行<sup>C</sup>, 廣井善二<sup>C</sup>

$\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  は ab 面に  $\text{Cu}^{2+}$  がカゴメ格子を形成し、カゴメ格子の三角形が二等辺三角形に歪んでいる変形カゴメ格子である。 $\text{V}^{5+}$  は磁性を持たず、 $\text{Cu}^{2+}$  のみが磁性を担う  $S=1/2$  の量子スピン系である。カゴメ格子の層間には非磁性の  $\text{V}^{5+}$  イオンが 2 層存在するため良い 2 次元性を示すことが期待される[1]。我々のグループの ESR の結果では、5K 以下で短距離相関が発達することが見いだされていた[2]。今回、アニールすることにより良質化に成功した試料を入手した。新試料では帯磁率の温度依存性に現れる 20K のブロードなピークはそのままに低温に現れる不純物由来の帯磁率上昇は抑えられている。新試料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] Z. Hiroi *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **70** (2001) 3377.

[2] S. Okubo *et al.*, Physica B **294-295** (2001) 75.

## *Lactococcus lactis* subsp. *cremoris* FC 菌の腸管炎症抑制効果

農学研究科 博士前期課程 生命機能科学専攻 (糖鎖機能化学研究分野)

田之上 大、西谷洋輔、水野雅史

【背景および目的】炎症性腸疾患 (IBD) は病因不明の難病で、罹患数が増加傾向にあることから社会問題となっており、IBD 様の腸管炎症を抑制する食品因子の探索は重要である。*Lactococcus lactis* subsp. *cremoris* FC 菌は近年同定されたカスピ海ヨーグルトに含まれる乳酸菌であるが、これまでにその腸管炎症抑制効果については報告されていない。本研究では、*L. lactis* subsp. *cremoris* FC 菌の腸管炎症抑制効果を *in vivo* 及び *in vitro* で評価することを目的とした。【方法】*in vivo* による評価として DSS 誘導性大腸炎モデルマウスを用いた。*L. lactis* subsp. *cremoris* FC 菌を  $1 \times 10^9$  CFU/mouse で連日経口投与し、DSS を 3% になるように飲水に希釈して自由摂取により投与した。体重減少率、結腸の短縮程度、Histological Score 及び結腸におけるサイトカインの mRNA 発現を検討した。また *in vitro* による評価として Caco-2/RAW264.7 共培養による腸管炎症モデルを用いた。【結果および考察】DSS 誘発性大腸炎モデルにおいて、本菌の投与は体重減少に影響を及ぼさなかった。しかし、本菌投与群における結腸の短縮程度は非投与群と比較して約 40% 改善されていた。また、本菌投与群での Histological Score は非投与群に比べ改善された。更に、本菌を投与したマウスの結腸における TNF- $\alpha$  や IFN- $\gamma$  などの炎症性サイトカインの mRNA 発現が非投与群と比較して低下していた。一方、Caco-2/RAW264.7 共培養による腸管炎症モデルにおいて管腔側から本菌を処理したところ、IL-8 mRNA 発現増加抑制効果及び TNF- $\alpha$  産生亢進の抑制傾向が見られた。これらの結果から、*L. lactis* subsp. *cremoris* FC 菌は、腸管における炎症性サイトカインの mRNA 発現増加を抑制することで腸管炎症抑制効果を発揮することが示唆された。

## ヘリウムフリー超伝導磁石を用いた強磁場 ESR システムの開発

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)

神戸大学分子フォトサイエンス研究センター<sup>A</sup>

近藤健太、大久保晋<sup>A</sup>、太田仁<sup>A</sup>

近年、高周波を用いた ESR 測定が広く行われ始めているが、高周波 ESR 測定を行うためには強磁場が必要であり、更に感度を良くするためには定常強磁場が必要となってくる。液体ヘリウムを用いた超伝導磁石は定常強磁場を得ることができるためよく用いられているが、液体ヘリウムの汲み込みのためにマシンタイムは 10~20 時間と限られている。ヘリウムフリー超伝導磁石はヘリウムを必要とせず、長時間の運転が可能であり高感度での測定が可能になる。更に本来、超伝導磁石が持っている利点も兼ね備えており、広い定常磁場空間を得ることができる。一方でマグネットを冷凍機から熱伝導で冷やすため、振動が伝わってしまうという特有の問題点もある。そこでこのヘリウムフリー超伝導磁石を用いた高感度 ESR システムの開発を行った。

開発したシステムは、ヘリウムフリー超伝導磁石 (JASTEC Corp. JMTD-10T100KS1) 中におかれたサンプルに光を透過させ検出する透過式 ESR システムである。光源として Gunn 発振器 (Millitech Corp.) を用いて、検出器としてショットキーダイオード (Millitech Corp.) を用いた。φ10 の丸型ライトパイプを用い、多周波数での測定を可能にした。また検出には感度を良くするために Lock-in 増幅器 (Stanford Research System SR510) を用いて、光源の光の振幅を変調する光変調法を用いた。今回、これらの装置を用いて高感度強磁場 ESR 測定装置の開発を行ったので報告する。

## 低次元磁性体 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ のミリ波、サブミリ波 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)<sup>1</sup>、神戸大学分子フォトサイエンス研

究センター<sup>2</sup>、上智大学理工学部<sup>3</sup>、物質材料研究機構<sup>4</sup>、産業技術総合研究所<sup>5</sup>

吉田喬久<sup>1</sup>、藤沢真士<sup>2</sup>、大久保晋<sup>2</sup>、太田仁<sup>2</sup>、浜崎智彰<sup>3</sup>、黒江晴彦<sup>3</sup>、長谷正司<sup>4</sup>、

岡邦彦<sup>5</sup>、伊藤利光<sup>5</sup>、永崎洋<sup>5</sup>

低次元磁性体は量子力学的効果が現れやすく、また理論的考察が比較的単純なためこれまで多くの研究がなされてきた重要な研究領域である。低次元性に加えて、系がフラストレーションを伴っている場合には小さな摂動によって基底状態が変化するため、これらの系では珍しい基底状態や磁気相転移の観測が期待され、強い関心を持たれている。

$\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$  の磁性はスピン  $S=1/2$  を持つ  $\text{Cu}^{2+}$  イオンが担っており、その配列は頂点に  $\text{Cu}^{2+}$  イオンを配置した四面体が直線につながったものである。本系は 3 つの  $\text{Cu}^{2+}$  サイトをもち、強い反強磁性相互作用がある一次元鎖とその周りを囲むようなダイマーとして見ることができる。比熱測定から系は  $T_N=7.9\text{K}$  で反強磁性秩序を形成していると考えられ、帯磁率と磁化測定から弱い印加磁場下、 $T_C\sim 2.5\text{K}$  で弱強磁性を示すことが分かっている。この起源は鎖内の  $\text{Cu}^{2+}$  イオン間の異方的交換相互作用 (DM 相互作用) によると考えられている。

これらの詳細について調べるため、我々はミリ波、サブミリ波領域での ESR 測定を行った。温度領域は 2K から 300K、光源は Gunn 発振器を用い 60GHz から 315GHz の範囲で行った。低温の ESR スペクトルの周波数依存性から磁化測定で小さな飛びが観測されている 8 T に大きな ESR スペクトルの変化が観測された。詳細はポスター発表で報告する。

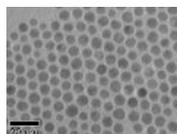
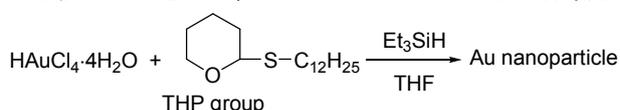
## 新規還元剤による金ナノ粒子の合成と表面の官能基化

工学研究科 博士後期課程 応用化学専攻

杉江敦司、染手隆志、山中 武、八田知勇、森 敦紀

金ナノ粒子は金イオンを還元して自己集合化させた後、チオールをはじめとした有機分子をその表面に吸着させて安定化させることで得られる化合物であり、その合成法は興味深い研究対象となっている。また、官能基を有するチオールを用いることで金ナノ粒子に機能性を付与することが可能であるが、チオール分子の合成にはチオール基の保護・脱保護のプロセスが必要である。もし、保護されたチオール類から脱保護を経ることなく金ナノ粒子の直接合成が可能となればそれはより簡便な合成法として有用である。本研究ではチオール基を保護した化合物から金ナノ粒子を直接合成する方法と、還元剤として Grignard 反応剤を用いた新規金ナノ粒子合成法の開発をおこなった。

チオール基を THP 基で保護したドデカンチオールを塩化金酸の THF 溶液に加えて攪拌し、そこにトリエチルシランを滴下したところ、ドデカンチオールにより保護された金ナノ粒子を得ることができた。



透過型電子顕微鏡像  
粒径：7.7 ± 0.52 nm

また、還元剤としてイソプロピル基を有する Grignard 反応剤を塩化金酸とドデカンチオールの THF 溶液に加えることにより、球状金ナノ粒子を合成することに成功した。

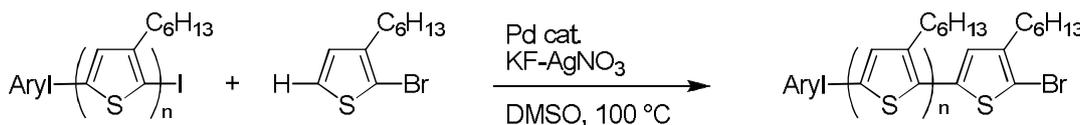
## 頭尾構造の制御されたオリゴチオフェン誘導体の合成

工学研究科 博士前期課程 応用化学専攻

増田直之、丹波俊輔、杉江敦司、門口大輝、森 敦紀

オリゴチオフェンをはじめとする芳香族オリゴマーは、有機 TFT や色素増感型太陽電池の素材として注目が集まっており、その合成法についても近年盛んに研究が進められている。本研究では、パラジウム触媒による C-H カップリング反応を用いることで、頭尾構造の制御されたオリゴチオフェン類を簡便に合成することに成功した。

当研究室で以前報告したヘテロ芳香族化合物のパラジウム触媒による C-H アリール化反応をキー反応として、オリゴチオフェンの合成を行った。ヨウ化アリールとブロモチオフェン誘導体とのカップリング反応で得られた臭化アリールチオフェンに対し、ヨウ化銅とヨウ化リチウムによるハロゲン交換反応を行うことで、ヨウ化アリールチオフェンを得ることができた。これを新たなヨウ化アリールとしてブロモチオフェンとカップリング反応させ、ハロゲン交換反応と繰り返すことで、オリゴチオフェン 5 量体を得ることができた。



## High field and low temperature ESR measurements of honeycomb

### lattice antiferromagnet $\text{Bi}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}(\text{NO}_3)$

Physics Department, Graduated School of Science, Kobe University, Molecular Photoscience Research Center, Kobe University<sup>1</sup>, Institute for Chemical Research, Kyoto University<sup>2</sup>, Department of Research Interdisciplinary, Graduated School of Medicine and Engineering, University of Yamanshi<sup>3</sup>.

F. Elmasry, S. Okubo<sup>1</sup>, H. Ohta<sup>1</sup>, M. Azuma<sup>2</sup>, O. A. Sumirnova<sup>2</sup>, N. Kumada<sup>3</sup>

Recently the spin-frustrated system has attracted much attention. Prof. N. Kumada synthesized honeycomb lattice antiferromagnet  $\text{Bi}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}(\text{NO}_3)$  by the hydrothermal method. The crystal structure of this compound is trigonal. Manganese ions formed the honeycomb lattice. The magnetic properties of this compound have already been examined by means of the magnetic susceptibility and the specific heat measurements. The high field and low temperature ESR measurements of  $\text{Bi}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}(\text{NO}_3)$  powder sample have been performed in the temperature range from 1.9K to 80K. Also the frequency dependence of ESR spectra at 1.9 K in the frequency range from 40 GHz to 430 GHz has been measured. The ESR results show that the short-range order do not develop and the zero field gap does not appear down to 1.9K. These features are due to the existence of spin frustration in this system. Spin dynamics of honeycomb lattice antiferromagnetic  $\text{Bi}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}(\text{NO}_3)$  will be discussed.

## 多周波 ESR を用いたボンド交替鎖系 $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$ の研究

理学研究科 博士前期課程 物理学専攻 (極限物性物理学講座)

連携創造本部<sup>1</sup>、分子フォトサイエンスセンター<sup>2</sup>

日野俊一、藤澤真士<sup>1</sup>、大久保晋<sup>2</sup>、太田仁<sup>2</sup>

近年、基底状態がスピン一重項である量子スピン系において、スピギャップを潰した際に現れる新奇な量子現象(magnon の Bose Einstein Condensation ; BEC)が注目を集めている。表題の試料、量子スピン系  $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$  は  $S=1/2$  の一次元交替鎖で、ゼロ磁場で非磁性一重項と励起三重項とのギャップ  $\Delta/k_B \sim 7$  K を持つ事が確認されている。このようなスピギャップを持つ系に対し、ギャップ  $\Delta$  に対応する臨界磁場  $H_C (= \Delta/g\mu_B)$  以上の磁場を加えると、磁化を持つ秩序状態への相転移が起こる。これが磁場誘起相転移である。 $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$  も臨界磁場近傍の帯磁率の温度変化から BEC による磁場誘起反強磁性磁気秩序が生じていることが示唆されている。上述の量子現象をミクロな視点から観測するために  $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$  に対して多周波 ESR 測定を行った。また  $g$  値の異方性を見るため、交替鎖に平行な(1 0 1)方向や交替鎖に平行な方向に磁場を掛けた。ESR スペクトルはパルス強磁場 ESR 測定装置を用いて得られた。光源として Gunn 発振器と BWO を用い、周波数領域は 60~450GHz で磁場範囲は 16 T まで、温度領域は 1.8~265 K の条件下で実験を行った。当日は各周波数の温度依存性に加え、1.8K、4.2K における周波数依存性などから磁場誘起相転移の相境界を見積もった結果や、以前に報告された粉末試料での ESR 測定結果と比較して得られた  $g$  値の異方性などについて報告する予定である。

## 高感度テラヘルツ ESR 測定のためのカスタムカンチレバー開発

理学研究科 博士前期課程 物理学専攻  
神戸大院理<sup>A</sup>, 神戸大分子フォトセ<sup>B</sup>  
小西和也<sup>A</sup>, 大道英二<sup>A</sup>, 太田仁<sup>B</sup>

我々のグループではテラヘルツ領域における高感度電子スピン共鳴を実現するための方法としてカンチレバーを用いた新しい ESR 測定法の開発を行っている。この方法では、ESR 吸収に伴う試料の磁化変化を感度よくカンチレバーにより検出する。一般にカンチレバーの検出感度はレバーの形状、バネ定数などに大きく依存するが、市販のカンチレバーは原子間力顕微鏡用に最適化されており、我々の測定に最適化されたものではない。そこでさまざまな測定対象、条件に対し柔軟に対応すべく、我々のグループでは MEMS 技術を用いたカスタムカンチレバーの作製に取り組んでいる。

カンチレバーの作製にはまとまった設備投資が必要になるが、我々のグループではできるだけ簡便な装置で自作するために SOI (silicon-on-insulator) 基板を用いた方法を採用する。SOI 基板とは、SiO<sub>2</sub> 層が 2 枚の Si 層によってサンドイッチされたような構造をしている基板である。この方法では、SiO<sub>2</sub> 層を犠牲層として用いており、上部の Si 層の厚みを変えることでカンチレバーの厚さをかえることができる。講演では、加工装置の概要、プロセス条件等について述べ、カスタムカンチレバーの作製に向けた装置開発の現状について報告する。

## 筋肉細胞における 3-O-アシルカテキンによるグルコース取り込み促進効果

農学研究科 博士前期課程 生命機能科学専攻  
布施直也、上田学、福田伊津子、吉田健一、芦田均

【目的】茶カテキン類は、筋肉細胞においてインスリン応答性糖輸送担体 (GLUT4) を膜移行させ、グルコースの取り込みを促進させる。本研究では、(+)-カテキン (C) と (-)-エピカテキン (EC) の C 環 3 位に炭素数 14 (C-C14、EC-C14) および炭素数 16 (C-C16、EC-C16) のアシル基を付加させたカテキンによる細胞内へのグルコース取り込み促進効果について検討した。

【方法】分化させたラット骨格筋由来 L6 筋管細胞に 4 種のアシルカテキン、C ならびに EC を 15 分間作用させ、細胞内へのグルコースの取り込み活性を、RI ラベルされたグルコースアナログである [<sup>3</sup>H]-2-デオキシグルコースを用いて測定した。細胞膜上に存在する GLUT4 はウェスタンブロット法で検出し、それぞれのカテキンの効果を評価した。

【結果】EC と比べて、そのアシル化体である EC-C14 と EC-C16 は、GLUT4 の細胞膜移行およびグルコースの取り込みを促進させたが、C のアシル化体である C-C14 と C-C16 では効果が認められなかった。また、EC-C16 はパルミチン酸と共存させることで、その効果がキャンセルされたことから、アシル基と細胞膜との相互作用が促進効果に関わる可能性が示唆された。

## パイロクロア型磁性体 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ のサブミリ波 ESR から見る

### 異常な基底状態

理学研究科博士後期課程物理学専攻、神戸大学分子フォトサイエンス研究センター<sup>A</sup>、  
神戸大学研究基盤センター<sup>B</sup>、福井大学工学部<sup>C</sup>

友尾水樹、大久保晋<sup>A</sup>、櫻井敬博<sup>B</sup>、藤澤真士<sup>A</sup>、太田仁<sup>A</sup>、菊池彦光<sup>C</sup>

$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  はクリノアタカマイトと呼ばれる天然鉱物であり、 $\text{Cu}^{2+}$  イオンを磁性イオンとする  $S=1/2$  のパイロクロア型反強磁性体である。本物質は  $\mu\text{SR}$  測定や比熱測定から、6 K 以下の極低温下で揺らぎの成分と反強磁性秩序を示す成分が観測されている。これらの 2 つの成分は相反するものであるにも関わらず、それらが共存していることは異常であるといえる。また、現在までこのような基底状態の他の報告例は無い。このような背景から、現在この不思議な基底状態の解明に注目が集まっている。

そこで今回我々は本物質の粉末試料に対して、サブミリ波 ESR 測定を行なった。その結果、高温では常磁性状態に対応するシグナルが、18 K 以下で常磁性成分のシグナルと内部磁場の発達を示すような成分に分離することを確認した。さらに、6 K 以下でそれらが反強磁性的な成分とスピン凍結に対応するような成分に変化することも確認した。この結果は、先述の結果と対応づけることが出来るとともに、揺らぎ成分の磁場依存性も同時に示しており、異常な基底状態の解明に大きな影響を与えると考えられる。発表当日は新しい結果も含め、これらの詳細について述べる予定である。

## 三角格子反強磁性体 $\text{InMnO}_3$ に対する強磁場 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)

神戸大分子フォトセ<sup>A</sup>、分子研<sup>B</sup>、福井大工<sup>C</sup>

松見 成朗、大久保晋<sup>A</sup>、藤澤真士<sup>A</sup>、太田仁<sup>A</sup>、古川貢<sup>B</sup>、中村敏和<sup>B</sup>、菊池彦光<sup>C</sup>

スピン間の交換相互作用の符号やスピン系の幾何学的配置により、全系のエネルギーを最小にするようなスピンの向きが一つに決まらず、大きな縮退を持つことがある。このような状態をフラストレーションという。フラストレーションを持つ磁性体は、特異なスピンドायナミクスを持つことが期待され、注目されている。三角格子反強磁性体は代表的なフラストレーション系の一つであり、 $\text{InMnO}_3$  は  $S=2$  ( $\text{Mn}^{3+}$ ) の三角格子反強磁性体である。本物質の結晶構造は、 $c$  面上で  $\text{Mn}^{3+}$  イオンが三角格子を形成しており、三角格子間は  $\text{In}$  によって大きく隔てられている。 $\text{MnO}_5$  は三角両錐となっているので、 $d$  軌道のエネルギー準位が八面体のときと異なるものと期待される。帯磁率の温度依存性は 15 K にブロードなピークを持つが、長距離秩序化する徴候は見られていない。

ワイス温度は  $\Theta = -430$  K と見積もられ、この系に強いフラストレーションが存在することを示唆している[1]。この試料の磁氣的性質をミクロスコピックに調べるために粉末試料を用いた強磁場 ESR 測定を行った。これにより、 $g$  値、線幅、積分強度の温度依存性を得ることに成功した。また、低温になるにつれ、共鳴磁場がシフトしており、線幅も大きくなっていることがわかる。当日は、他の周波数での測定結果とあわせて詳細を議論する。

[1] J. E. Greedan *et al.*, *J. Solid State Chem.* **116** (1995) 118

## ヒトインターフェロン $\alpha$ を産生するトマトの開発

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)

武 美恵子、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、果実でのみ発現し果汁中に多量に蓄積する。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。また、この発現機構を応用して果実特異的に異種有用タンパク質を大量発現・蓄積する組換え作物の開発を目指している。これまでに、ククミシンプロモーター中のエンハンサー配列を同定し、その配列に結合する転写因子候補として CmbZIP1 と CmbZIP2 を単離した。今回、これらの転写因子の特性を解析するとともに、ヒトインターフェロン $\alpha$ を発現する形質転換トマトを作成した。

【方法・結果】メロン植物体における CmbZIP1 と CmbZIP2 の発現様式をノーザン解析によって調べた。また、大腸菌で発現・精製した CmbZIP1 と CmbZIP2 がククミシンのプロモーター配列に結合することをゲルシフト分析によって確認した。一方、ククミシンプロモーターとヒトインターフェロン $\alpha$  遺伝子の融合遺伝子をアグロバクテリウム法を用いてトマト (Micro-Tom) に導入し、T<sub>0</sub>およびT<sub>1</sub>世代の形質転換個体において導入遺伝子の存在を PCR で確認した。

## 充填スクッテルダイト化合物 CeRu<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> の高圧下における電子状態研究

理学研究科 博士前期課程 物理学専攻 (電子関連物理学研究室)

神戸大院理、東大物性研<sup>A</sup>、徳島大総合科<sup>B</sup>、首都大理工<sup>C</sup>

北村領佑、岡村英一、松波雅治<sup>A</sup>、入澤明典、難波孝夫、菅原仁<sup>B</sup>、佐藤英行<sup>C</sup>

充填スクッテルダイト化合物 CeT<sub>4</sub>X<sub>12</sub> では、X を P, As, Sb と元素置換して格子定数が増加すると共に、バンド半導体、近藤半導体、さらに重い電子金属的な性質への変化が観測されている。CeRu<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> は電気抵抗の測定から常圧下の T < 5 K で非フェルミ液体であるが、約 1.3 GPa でフェルミ液体となる [1]。また約 6 GPa 以上の高圧下では、加圧と共に低温での電気抵抗は増大し半導体的な性質を示す [2]。我々は CeRu<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> の高圧下での電子状態を調べるため、低温高圧赤外分光による研究を行った。高圧発生にはダイヤモンド・アンビル・セル (DAC) を用いるが、直径約 200  $\mu\text{m}$  程度の微小試料しか用いることしか出来ない。波長が長く回折効果の強い赤外線でこのような微小試料の分光を正確に行うことは、低輝度な黒体放射光源では困難である。そのため我々は大型放射光施設 SPring-8 の赤外ビームライン BL43IR において、シンクロトロン放射光を高輝度光源として用いた。高圧赤外分光測定の結果、加圧と共に反射率は減少し、その変化から常圧下での温度変化より電子状態の変化が顕著であることを観測した。これは加圧により、f 電子と伝導電子の混成で生じるエネルギーギャップの増加によるものであると考えられる。講演では、反射率・光学伝導度を含む詳しい結果とともに電子状態の変化を議論する予定である。

[1] M.Kobayashi *et al.*, *Physica B* **329-333** (2003) [2] N.Kurita *et al.*, *J.Magn. Magn.Master.* **272-276**, e81 (2004)

## 光触媒反応場における局所水和構造計測

理学研究科 博士前期課程 化学専攻

日浅 巧、木村 建次郎、大西 洋、大田 昌弘、渡邊 一之、粉川 良平、大藪 範昭、小林 圭、山田 啓文

二酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) は、紫外線照射による光触媒反応や超親水化現象などが知られている有用な材料である。これらの反応・現象については吸着特性や基質分解反応速度などの計測により巨視的な解析が行われているが、その反応場である固液界面における、液体構造と固体表面の幾何学的構造との微視的な相関は明らかにされていない。そこで本研究では、溶液中で原子分解能を有する周波数変調方式の原子間力顕微鏡(FM-AFM) [1]を用い二酸化チタン/水溶液界面における局所水和構造の観測を試みた。FM-AFM では、探針試料間に働く相互作用力を、カンチレバーの機械的共振を利用し、その共振周波数変化を検出することによって検出する。この手法は近年著しい発展を遂げており、雲母をはじめとする固体表面上での溶媒和計測に成功している。

大気中 1000°Cでの焼成によって作製したルチル型  $\text{TiO}_2$  (110)を 1M KCl 水溶液中で FM-AFM 観察し、 $\text{TiO}_2/\text{KCl}$  水溶液界面における探針試料間相互作用力の距離依存性(フォースカーブ)を計測した。フォースカーブには単一水分子の大きさに相当する周期の振動が観測されており、これは表面に構造化された水分子との相互作用力を検出したものだと考えられる。さらに、測定したフォースカーブは複数種に分類できることがわかった。これは二酸化チタンの不均質な表面構造を反映し、局所的に異なった水和構造が界面で形成されていることを示唆している。

[1] Fukuma et.al., Appl. Phys. Lett. 86 (2005) 193108.

## 白金担持二酸化チタン表面の組成・構造分析

理学研究科 博士前期課程 化学専攻

片岡 涼美、日浅 巧、木村 建次郎、大西 洋

白金は二酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) の光触媒活性を向上させる代表的な助触媒であるが、未だその反応過程の微視的機構は完全に解明されていない。これまで我々は触媒のモデルとして、白金ナノ粒子を真空蒸着した表面の仕事関数計測を行ってきた [1]。しかし実際に利用されている触媒は溶液中の化学反応を利用して白金粒子を担持しており、作成法の違いに由来する白金と  $\text{TiO}_2$  の接合状態の差異が予想される。そこで本研究では、光電着法で担持した白金ナノ粒子を走査プローブ顕微鏡を用いて計測し、真空蒸着による結果と比較した。作成法が表面構造や電子物性におよぼす影響を明らかにすることが目標である。

塩化白金酸六水和物を溶かした 50 vol% メタノール水溶液をアルゴンガスでバブリングし、ルチル型  $\text{TiO}_2$  (110) 単結晶を浸漬し、水銀キセノンランプから紫外線 (365 nm, 1 mW  $\text{cm}^{-2}$ ) を照射して白金ナノ粒子を  $\text{TiO}_2$  表面に析出させた。研究基盤センターの XPS 装置を用いて白金の存在を確認した表面を、JSPM4200 (日本電子) を用いて AFM 観察した。AFM 凹凸像に白金から成ると考えられるラインが観察された。そのラインは[001]方向に走っていたことから、 $\text{TiO}_2$  表面のステップにそって白金が光電着されたと考えられる。これは、 $\text{TiO}_2$  内で光励起された電子が塩化白金酸を還元する反応 ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6 + 2\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow 2\text{HCHO} + 6\text{HCl} + \text{Pt}$ ) がステップで選択的に進むことが原因と考えている。

[1] A. Sasahara et al., J. Phys. Chem. B, 110, 13453 (2006)

## 細胞内への糖取込み活性測定における RI 法と non-RI 法の比較

農学部 生物機能化学科

澤田圭介、川畑球一、上田学、芦田均

【目的】本研究室ではこれまで、筋肉細胞への糖の取込みは、ラジオアイソトープ標識したアナログ化合物を用いて測定してきた (RI 法)。しかし、この方法は高感度であるが操作が煩雑である。一方、近年報告された RI を用いない取込み測定法 (non-RI 法) では、安全に多検体を評価することが可能である。しかしながら、これらの方法で得られた結果の相関性に関して知見がないことから、本研究ではエピガロカテキンガレート (EGCg) を用いて、これら二つの方法を比較検討することを目的とした。【方法】RI 法：24 穴プレート中で分化させたラット骨格筋由来 L6 細胞を 0.2% BSA 含有 MEM 培地中で 16 時間脱感作させた後、100 nM EGCg を 5、30、あるいは 60 分処理した。糖取込み活性は、 $^3\text{H}$ -2-deoxy-D-glucose (2-DG) または  $^3\text{H}$ -3-O-methyl-D-glucose の細胞内取込み量を液体シンチレーションカウンターで測定することにより評価した。non-RI 法：96 穴プレート上で分化させた L6 筋管細胞を脱感作させて EGCg を処理したのち、非放射性的の 2-DG を作用させた。細胞内 2-DG 量は、複数の酵素を共役させて最終的に resazurin を基質として生成した resorufin の蛍光強度を測定することにより評価した。【結果】EGCg の糖取込み活性促進作用は RI 法、non-RI 法の両方で確認でき、同程度の活性を示した。しかし、RI 法では取込み活性のピークは 15 分であったのに対し、non-RI 法では 30 分にピークが認められ、取込み量の時間依存的変動は異なっていた。これらの結果から、測定時間に若干の差異があるものの、これらの方法で得られた結果は相関しうることが示唆された。

## ダイズ根粒菌の転写因子 NodD1 の膜局在と活性化

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

根粒菌は宿主植物の根に侵入して根粒を形成し、その内部で共生窒素固定を行う。この共生樹立の第一段階は、植物の根から分泌されるフラボノイド類などのシグナル物質に根粒菌の転写因子 NodD が応答して活性化し、*nodABC* 遺伝子などの転写を誘導することである。ダイズ根粒菌 *Sinorhizobium fredii* USDA191 は 2 種の NodD パラログ (NodD1 と NodD2) を持ち、そのシグナル物質であるダイゼインは NodD1 を効率良く活性化する。活性化された NodD1 と *nodABC* のプロモーター領域との結合は、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、試験管内で細胞抽出物にダイゼインを添加しても DNA 結合活性は増強されなかった。次に、ダイゼイン存在下と非存在下で培養した USDA191 をリゾチームと超音波処理を行った後に遠心分離して上清と沈殿に分け、NodD1 を特異的に認識する抗体を用いてダイゼインによる NodD1 の細胞内分布の変化を検討した。その結果、上清に含まれる NodD1 が顕著に増加した。そこで、NodD1 活性化の途中でタンパク質合成を停止させたところ、ダイゼイン存在下では上清に含まれる NodD1 の分解が抑制された。さらに、超遠心分離により上清を分画したところ、ダイゼインの有無に関わらず NodD1 は常に細胞膜画分に局在することも示唆された。したがって、NodD1 の活性化には細胞膜上での安定化が寄与していることが示唆された。

## イオンクラスター内における液相析出法(LPD)析出物の評価

工学研究科 博士前期課程 応用化学専攻

○ 長谷川 敬士 水畑 穰 出来 成人

金属フルオロ錯体を金属酸化物前駆体として用い、水溶液から基板上に薄膜を形成する手法は液相析出 (LPD) 法として知られ、生成物の優れた形状追従性や均一性、結晶性の観点から注目を集めている。析出物である金属酸化物の生成反応場として、これまで逆ミセル中<sup>1)</sup>、液-液界面<sup>2)</sup>及び親水性高分子界面<sup>3)</sup>など様々な不均一場における合成が報告されている。本研究においては極小不均一反応場として、カチオン交換膜 (Nafion) のイオンクラスター内を不均一反応場として用い、析出物として TiO<sub>2</sub> の評価を行った。Fig. 1 に LPD 反応後の Nafion の TEM 像を示した。水分子の存在しうる場を反応場として微粒子形状の結晶性の高いアナターゼ型酸化チタンの析出が確認された。水分子は LPD 法において重要な反応種のひとつであると考えられている。また、小角 X 線散乱測定を行うことで試料中の不均一電子密度を評価し、GIFT 法及び Guinier plot によって散乱プロファイルの解析を行った。小角 X 線散乱測定結果は TEM 像観察結果を支持するものであった。以上のことから金属酸化物前駆体はカチオン交換性イオンクラスター内においても拡散し、析出物を生成することが確認された。

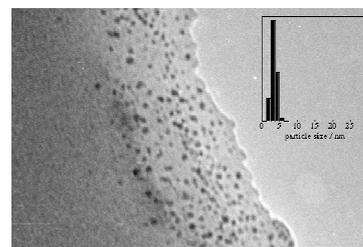


Fig. 1 TEM image of Nafion after LPD reaction. And inset shows particle size distribution of TiO<sub>2</sub>.

1) S. Deki et al., *Electrochem.* **72**, (6), 452, 2004 2) S. Deki et al., *J. Phys. Chem. C.* **112**, (35), 13535, 2008 3) S. Deki et al., *ECS Trans.*, **3**, (9), 29, 2006

## Pt-Ru 系合金 / ポリピロール担持カーボンの作製

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)

松本克公、水畑穰、出来成人

直接メタノール型燃料電池 (DMFC) のアノード電極として、従来 Pt-Ru 合金担持カーボンのような触媒が用いられている。しかし、長期発電に伴う触媒微粒子の電解質膜中への溶出により経時的に電池性能が低下することが問題となっている。この触媒微粒子の溶出を防止するため、カーボン担体及び触媒微粒子を導電性高分子であるポリピロール (PPy) で保護する手法が提案されている。本研究では DMFC アノードの長寿命化を目的とし、二元系金属を触媒微粒子として用いた Pt-Ru / PPy 担持カーボンの作製を試みた。

カーボンに酸化処理を行うことで、表面にカルボキシル基を有するカーボンを得た。これを Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub> 水溶液に含浸し、カルボキシル基の H<sup>+</sup> と Pt (II) イオンの交換を行った。さらに RuCl<sub>3</sub> 水溶液に含浸することで Pt (II) イオン及び Ru (III) イオンを担持したカーボンを作製した。これをピロール (Py) 水溶液中で混合し、ろ過、洗浄及び真空乾燥させた。これに水素還元を施したものを試料とした。試料の評価には ICP、XPS、SEM-EDX、及び TEM を用いた。

水素還元前の試料における TEM 観察の結果より、微粒子が確認された。また XPS 測定結果より、Pt 4f ピークがシフトしていることが確認された。以上の結果より、Pt (II) イオンの還元が示唆され、TEM 観察の結果と一致した。また、Py 混合後の XPS 測定結果より PPy の生成が示唆された。しかしながら、Ru (III) イオンは還元されていないことが示唆された。これらの結果から、Pt (II) イオン及び Py モノマーとの間で酸化還元反応が進行したものと考えられる。水素還元後の試料の TEM 観察結果より、金属状態である Ru (101) 面に帰属される格子が観察された。したがって、水素還元を施したことで Ru (III) イオンが還元され、金属状態の Ru (0) として析出したと考えられる。

## TFSI-FSI 系アニオンを有するアニオン 2 元系イオン液体の物性

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)

国方伸亮、水畑 穰、出来成人

イオン液体は電気伝導性や高い熱的安定性等の特徴を有することから、電解質としての応用に向けて研究が盛んである。しかしながら TFSI アニオンから構成されるイオン液体は一般に電気伝導性が低い事が知られている。そこで本研究では TFSI アニオンと比較して高い電気伝導性を示す FSI アニオンを有する TMPAFSI を用いた。しかし TMPAFSI は 43.2°C に融点を持ち、室温での安定な動作が不可能である。一般に異種イオン液体の共融混合物はそれぞれの純物質の融点よりも大幅に低い温度に相転移点を有する事が知られている。そこで本研究では TMPAFSI 及び TMPATFSI を所定のモル比で混合してアニオン 2 元系イオン液体  $\text{TMPA}[\text{FSI}]_x[\text{TFSI}]_{1-x}$  を調製し、熱物性及びイオン輸送に関する知見を得ることを目的とした。試料の評価として DSC、電気化学インピーダンス法、粘度測定、密度測定を用いた。DSC 測定の結果より  $\text{TMPA}[\text{FSI}]_x[\text{TFSI}]_{1-x}$  の相図を得た。相図から FSI アニオンのモル分率が 0.33 の組成において、5.5°C に共融点を有する事が確認された。電気伝導度の組成依存性より FSI アニオンのモル分率の増加に伴う電気伝導度の増加が観察された。FSI アニオンのモル分率が 0.33 の付近においては電気伝導度の増加が特異な挙動を示す事が明らかとなった。電気伝導度の温度依存性に VTF 式を適用する事により、 $T_{0g}$  の組成依存性を得た。 $T_{0g}$  は仮想ガラス転移点と呼ばれ、自由体積の大きさに関係する。FSI アニオンのモル分率が 0.33 の付近で  $T_{0g}$  が最小値をとる事から、この組成において  $\text{TMPA}[\text{FSI}]_x[\text{TFSI}]_{1-x}$  の自由体積が増大する事が示唆された。

## 重い電子系弱強磁性体 YbRhSb の Sb-NMR/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、広島大先端 C

粟井佳樹、小手川恒 A、藤秀樹 A、室裕司 B、拝崎幸雄 C、高島敏郎 C

YbRhSb は重い電子系化合物のひとつであると考えられている。重い電子系化合物は非常に興味深い物理的性質を示すものが多いことから大きな注目を集めている物質群であり、数々の物理的性質を系統的に理解しようとする研究が盛んに行われている。

この物質の興味深い点はその磁氣的性質にあつて、強磁性に特有の性質と反強磁性に特有の性質を併せ持っていることである。この物質の重い電子系における位置づけを含めた情報得るために、核磁気共鳴(NMR,NQR)を用いた実験研究を行った。

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  $1/T_1$  をゼロ磁場下で測定した。その結果 YbRhSb の磁氣的性質は遍歴した電子による反強磁性であることがわかり、ゼロ磁場下では重い電子系における位置づけとして量子臨界点近傍の物質であることが分かった。

さらに YbRhSb は磁気秩序が消失する磁場下において非フェルミ液体的振る舞いが見られるとの報告がある。このことを検証するために Sb 核での核スピン-格子緩和率  $1/T_1$  を様々な磁場下で測定した。その結果、そのような振る舞いは見られず一般的な振舞いであることが分かった。

## 枯草菌の *scyllo*-inositol 脱水素酵素遺伝子の同定

農学研究科 博士後期課程 生命機能科学専攻

森永哲郎、芦田均、吉田健一

イノシトールには9つの異性体があり、天然に存在するイノシトールはほとんどが *myo*inositol (MI) であるが、微量の *D-chiro*inositol (DCI) と *scyllo*-inositol (SI) も含まれる。我々は、枯草菌のイノシトール分解系の解明およびその応用について検討している。これまでMIやDCIの分解経路を解明し、これらを唯一の炭素源として資化できることを明らかにした。そこで、SIの資化についても検討したところ、MIやDCIに比べ生育速度は著しく遅いが、これを唯一の炭素源として資化できることが判明した。MIやDCIは、分解の初発反応で脱水素されイノソースとなるが、既知のイノシトール脱水素酵素 *IolG* はSIとは反応しない。従って、枯草菌には未知のSI脱水素酵素があることが予想され、この遺伝子は *IolG* のパラログであると推測した。*yfiI*, *yhjJ*, *yisS*, *yrbE*, *yteU*, *yulF*, *yvaA*の7遺伝子をパラログとして抽出し、トランスクリプトーム解析でこれらの遺伝子の発現を調べた結果、*yvaA*は恒常的に強く発現しており、SIを唯一の炭素源とした際には *yisS*が強く誘導された。この2つの遺伝子をクローニングしたところ、*YisS*がNAD依存型のSI脱水素酵素、一方、*YvaA*がNADP依存型の酵素であり逆反応であるイノソースをSIに変換する活性の方が強いことが明らかとなった。この2つの遺伝子の破壊株を、SIを唯一の炭素源として含む培地で培養すると、*yisS*の破壊株で生育に顕著な遅れが生じた。即ち、枯草菌には *YisS* と *YvaA* の2つのSI脱水素酵素があり、SI資化において *YisS*が重要な役割を果たすことが示唆された。これらのことから、*yvaA*を *iolW*, *yisS*を *iolX*と命名した。

## 金属ナノ構造の表面プラズモン励起によるシリコンナノ結晶の発光増強

工学研究科 博士前期課程 電気電子工学専攻

望月有吾、藤井稔、松久幸司、鶴岡孝章、赤松謙祐、林真至

ナノメートルサイズのシリコン微結晶 (Si ナノ結晶) は、室温において可視および近赤外領域で強い発光を示す。しかし Si ナノ結晶は間接遷移型半導体であるためその遷移割合は小さく、また発光量子効率は何%に留まっている。そこで我々はこれらを改善するため、金属微粒子の表面プラズモンに伴う増強場に注目した。

本研究では図1のように Si ナノ結晶が埋め込まれた SiO<sub>2</sub> 薄膜の近傍に銀 (Ag) 微粒子を配置することで Si ナノ結晶の発光増強を試みた。

まず Ag の膜厚を制御し Ag 微粒子のサイズを変化させることで、表面プラズモンの吸収波長をコントロールした。図2に膜厚の異なる Ag 微粒子の透過スペクトルを示す。膜厚が増加すると表面プラズモンによる吸収帯が短波長側にシフトすることが確認できる。これらの Ag 微粒子を有する試料では Si ナノ結晶のみの場合に比べ、大きな発光増強が確認された。またそれぞれの試料で励起波長を変化させると、発光増強度は表面プラズモンの吸収波長付近で大きくなった。そのことからこの発光増強が表面プラズモンに伴う増強場によるものであることを示す。

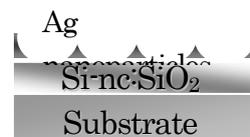


図1 試料構造。

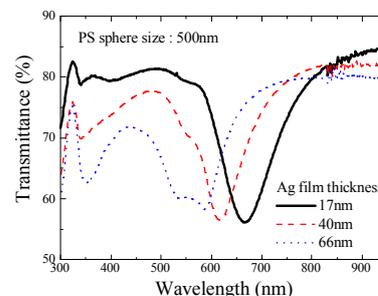


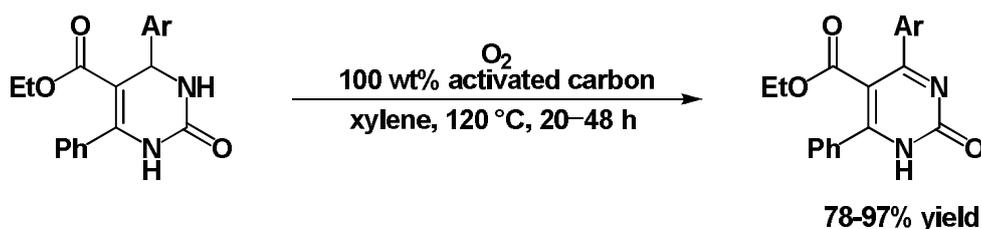
図2 Ag 微粒子の透過スペクトル。

## Oxidative Conversion of Functionalized 3,4-Dihydropyrimidin-2(1*H*)-ones to the Corresponding Pyrimidin-2(1*H*)-ones

### Using Activated Carbon—Molecular Oxygen System

理学研究科 博士前期課程 化学専攻  
奥長健一、野村由紀子、川村健二郎、枝和男、林昌彦

The functionalized pyrimidin-2(1*H*)-one moiety occurs in various natural and pharmaceutical structures. Therefore, there have been several methods for the synthesis of functionalized pyrimidin-2(1*H*)-ones. Here, we report efficient oxidative synthesis of functionalized pyrimidin-2(1*H*)-ones from 3,4-dihydropyrimidin-2(1*H*)-ones (DHPMs) was achieved using activated carbon—O<sub>2</sub> system. Various DHPMs were easily prepared by Biginelli reactions, therefore the present method provides general and versatile protocol for the synthetic method of a variety of functionalized pyrimidin-2(1*H*)-ones. As for the structure of the product, we confirmed the structure of ethyl 4,6-diphenyl-pyrimidin-2(1*H*)-one-5-carboxylate by single-crystal X-ray diffractometry, and we found that this compound has formed dimer by taking keto form utilizing the stabilization of hydrogen bond.<sup>1</sup>



[1] K. Okunaga, Y. Nomura, K. Kawamura, N. Nakamichi, K. Eda, and M. Hayashi, *Heterocycles*, **76**, (2008).

## 層状超伝導物質 $\text{Li}_x\text{ZrNCl}$ の $^{15}\text{N}$ -NMR による研究

理学研究科 博士前期課程 物理学専攻  
大城理

層状窒化物 $\text{ZrNCl}$ は $\text{Zr-N}$ が二重ハニカム層を作り、2次元性の強い物質である。この物質は $\text{Li}$ のインターカレーションで、絶縁体から最高転移温度 $15.2\text{K}$ をもつ超伝導体になる。その超伝導転移温度は $\text{Li}$ のドーピング量を減少させることによって増加する。また、比熱から見積もられた超伝導ギャップは $2\Delta=(4.6-5.2)\text{kBT}$ であり強結合超伝導体であることを示唆するが、電子比熱係数は $\gamma=1.0\text{mJ/molK}^2$ とバンド計算の値とほぼ一致し、電子格子相互作用が弱いことを示唆しており、従来のBCS理論では説明が困難であると報告されている。今回、超伝導秩序変数に関する情報を得るために、 $\text{Li}_x\text{ZrNCl}$ の $^{15}\text{N}$ -NMRを行い、ナイトシフト、核スピン-格子緩和率を測定した。測定は、 $c$ 軸方向に配向されたサンプルに $H//ab$ の $4\text{T}$ の磁場を印加して行った。

ナイトシフトの測定結果は磁場中の超伝導転移温度である $11.5\text{K}$ 付近からシフトは上昇する。反磁性ではナイトシフトは減少するため、この上昇は超伝導状態によるスピン磁化率の減少によるものだと考えられる。核スピン-格子緩和率の温度変化には(a)s波超伝導に特徴的なコヒーレンスピークの欠如(b)6K付近の極大(c)低温での状態密度の残留などの特徴がある。6K付近の極大は磁束の運動の緩和への寄与だと考えられるが、コヒーレンスピークの欠如と残留状態密度についてはまだいくつかの可能性が残り、議論と実験が必要である。

## 低加速電圧 SEM による多価イオン照射領域の観察

理学研究科 博士前期課程 物理学専攻、情報通信研究機構<sup>1</sup>、  
大西弘行、櫻井誠、照井通文<sup>1</sup>、朝倉憲、飯田直幸、吉田剛

原子から多数の電子を剥いだ多価イオンは、電離に要したエネルギーの総和という大きな内部エネルギーを持ち、物質表面と著しい相互作用を起こす。また、グラファイト等の不活性表面の多価イオン照射痕が活性化されることが確認されたため、多価イオン照射を nm オーダーで制御することで、フォトニック結晶をはじめナノデバイス作製への応用が期待できる。我々の研究チームは多価イオン源を立ち上げ、多価イオン照射痕の性質とその応用方法を研究している。当初、照射痕の直接確認のために STM で表面を観察してきたが、照射位置の特定及び 100nm オーダーで制御された照射パターンをそのまま確認することは、一度に数百 nm の範囲までしか観察できない STM では困難を極めた。そこで、nm オーダーから  $\mu\text{m}$  オーダーまで素早く観察できる SEM でもってナノドットの集まりである照射領域が観察可能かを確認してみた。HOPG 表面に  $100\mu\text{m}$  四方の正方形穴越しに  $\text{Ar}^{11+}$  多価イオンを十分照射し、それを FE-SEM で観察したところ、加速電圧数 kV では何も見えなかったが、0.5kV という低加速電圧を用いた時、正方形で作ったイオン照射領域を 2 次電子像ではっきりと確認することができた。これは、加速電圧を低くすることで照射痕を含む表面近傍に限定した情報を得られたからだと考えられる。一方、同様の実験を Si 表面（自然酸化膜つき）にも行ったところ、像のコントラストから判断できる 2 次電子放出特性が HOPG とは概ね逆であり、見えていたものが単純な照射痕凹凸像でないことが明らかとなった。発表ではこれら低加速電圧 SEM で捉えた原子レベルでの表面改質の観察結果とその解釈について報告する。

## クラスレート化合物 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$ の Ga-NMR による研究

神戸大院理 広大先端研<sup>A</sup>  
園田寛智、小手川恒、藤秀樹、末國晃一郎<sup>A</sup>、高島敏郎<sup>A</sup>

クラスレート化合物  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$  は熱伝変換材料の一つとして注目されている。熱伝導度が低い原因としてカゴ中の非調和ポテンシャル間でのゲストイオンの熱振動（ラットリング）が重要であるといわれている。今回、非調和ポテンシャルを持つ  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$  Type I と、持たない Type VIII の  $^{69}\text{Ga}$  のスピン-格子緩和時間  $T_1$  の温度依存性と周波数依存性を測定した。その結果を報告する

### パイロクロア化合物の光学応答

理学研究科 博士前期課程 物理学専攻 (電子相関研究室)  
 正司康、西山基次、入澤明典、難波孝夫、松平和之、三好清貴

パイロクロア化合物  $\text{Ln}_2\text{T}_2\text{O}_7$  (Ln:希土類元素、T:遷移金属元素)はその構成元素である希土類元素が持つスピン配列がパイロクロア構造特有のいわゆる幾何学的フラストレーションを持ち、その磁性と伝導に興味深い物性を持つことから最近盛んに研究が行われている物質群である。

本研究では、低温や高圧下において金属-絶縁体転移を示すことが知られている Ir パイロクロア (T=Ir) と Mo パイロクロア (T=Mo) の二種類の系として、 $\text{Nd}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  と  $\text{Sm}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  について顕微赤外分光を行い低温・高圧下における電子状態の変化を観測した。

反射スペクトルの一例を下図 1,2 に示す。

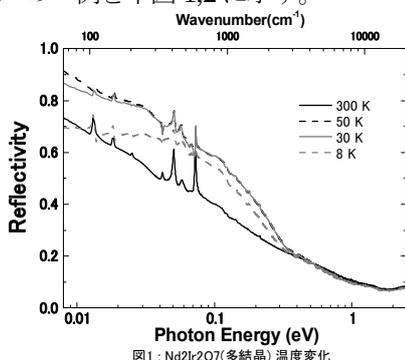


図1:  $\text{Nd}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  (多結晶) 温度変化

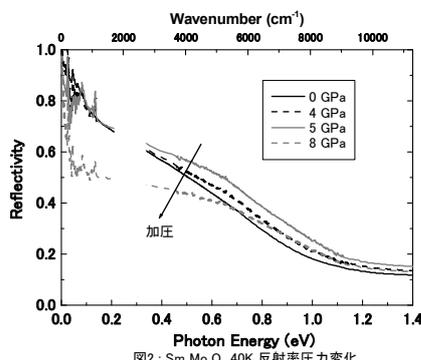


図2:  $\text{Sm}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ , 40K 反射率圧力変化

### 金属/誘電体/金属構造に埋め込まれた色素の発光増強メカニズム

工学研究科 博士前期課程 電気電子工学専攻  
 前川朗通、林真至

一般に金属/誘電体界面には、自由電子の集団振動とそれに伴う電磁場が結合した SPP (Surface Plasmon Polariton) が存在する。近年これを発光体の発光増強に応用する研究が盛んに行われている。しかし単一界面では SPP は非輻射的モードであり、光を入射しても直接 SPP を励起できない。一方、金属/誘電体/金属 (MIM) 構造では特有の輻射的モードが存在し、光によって SPP を励起することができ、逆に SPP を光に変換することもできる。この特性を用いて、これまでに I 層に埋め込んだ色素からの発光を増強させることに成功している。本研究では、角度分解 PL 測定と発光寿命測定によって、この発光増強の原因を詳細に調べた。

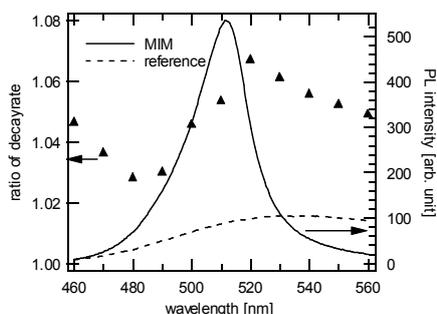


図1 それぞれの PL 強度と decay rate 比

試料は真空蒸着法を用いて、ガラス基板上に、Ag、 $\text{MgF}_2$ 、 $\text{Alq}_3$ 、 $\text{MgF}_2$ 、Ag を順に堆積し作製した。また reference として Ag 層を持たない試料も作製した。図 1 に示す PL スペクトルは、角度分解測定によって得られたスペクトルを全観測角に渡って足し合わせたものであり、MIM から放射される全発光が reference に比べ増強していることがわかった。▲は reference に対する MIM の decay rate の比を示している。PL スペクトルと比較するとピーク波長で MIM の decay rate が増加している。これは MIM 構造によって色素の発光量子効率が増加し、その結果発光が増強されたことを示唆している。

## 重い電子系化合物 $\text{YbXCu}_4$ ( $\text{X}=\text{Cd}, \text{Tl}$ ) の光学伝導度と電子状態

理学研究科 博士前期課程 物理学専攻

宮田和明、岡村英一、難波孝夫

近年、電子間に強い相関をもつ系の研究が盛んに行われており、その中でも 4f 軌道を占める電子(4f 電子)をもつ希土類化合物には興味深い物性を示す物質が多い。4f 軌道は希土類原子の比較的内側に位置しており、室温程度の高温では 4f 電子は原子状態を保って局在している。しかし、10K 程度の低温では、4f 電子は自由な伝導電子との波動関数の混成を通じて結晶中を動き回る。このような局在・非局在の二面性を示す電子系の物性解明は重要な研究の 1 つである。我々は、希土類化合物の中でも 4f 軌道にホールを 1 つもつ Yb 系での電子状態を明らかにするため  $\text{YbXCu}_4$  化合物に注目した。YbXCu<sub>4</sub> 化合物は X 原子を Ag, Cd, In, Mg, Tl, Zn と様々な元素で置換することで、結晶構造を変えることなく Kondo 温度、電子比熱係数が変化する。それに伴い、価数転移、重い電子状態といった多様な物性が詳しく調べられてきた。過去に当研究室で X=In については赤外分光実験が行われ、室温から温度を下げたとき、42K での局在・非局在転移に伴う電子状態の変化を考察した。今回は X=Cd, Tl で同様の実験を行った。実験手法として、フェルミ準位近傍の電子状態を解析するために赤外分光法で反射率を測定し、クラマース・クローニッヒの関係式を用いて光学伝導度を導出した。当日は、その結果とこれらの物質の電子状態について考察した結果を発表したい。

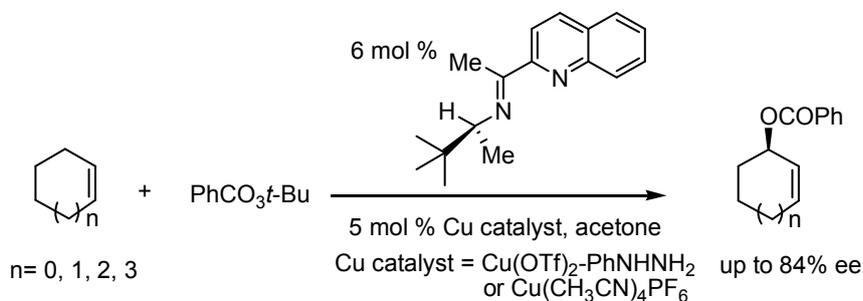
## Novel *N,N*-Bidentate Ligands for Enantioselective Copper(I)-Catalyzed

### Allylic Oxidation of Cyclic Olefins

Department of Frontier Research and Technology, Headquarters for Innovative Cooperation

Qitao Tan, Masahiko Hayashi\*

We herein disclose the first example of application of chiral Schiff-base ligands to the asymmetric allylic oxidation of cycloolefins<sup>[1]</sup>. These ligands proved to be very reactive catalysts for this reaction (complete in 30 min at rt). It is noteworthy that poor reaction rate is a long-standing problem of this reaction. Good ee (up to 84%) and excellent yield were obtained.

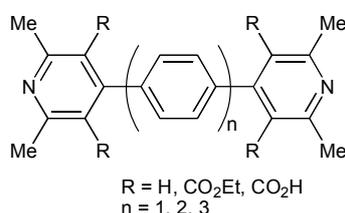


[1] Tan, Q.; Hayashi, M. *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 2639.

## Convenient Synthesis of Linear-extended Bipyridines Involving a Central Phenyl Linking Group

Department of Chemistry, Graduate School of Science  
Zhibin Gan, Ayaka Okui, Yuka Kawashita, and Masahiko Hayashi\*

“Linear-extended” bipyridines represented in the general formula (Figure 1) in which phenyl, biphenyl or terphenyl is inserted between the two pyridine units, have not been investigated well, because convenient methods for their synthesis are limited. Here, we report a convenient method for the synthesis of some linear-extended bipyridines. That is, the combination of Hantzsch dihydropyridine synthesis, then activated carbon-promoted oxidative aromatization using molecular oxygen followed by decarboxylation of Hantzsch pyridine esters afforded linear-extended bipyridines efficiently<sup>[1]</sup>.



**Figure 1.** Linear extended bipyridines.

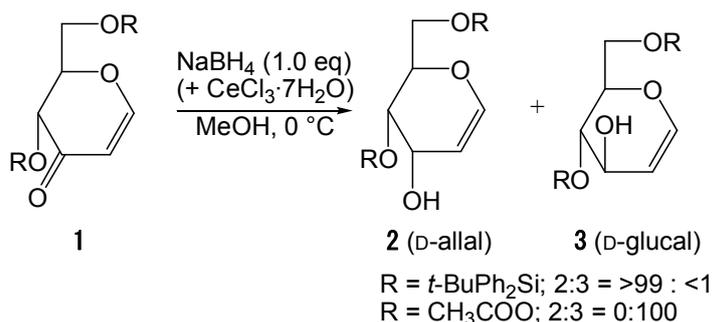
[1] Z. B. Gan, A. Okui, Y. Kawashita and M. Hayashi, *Chem. Lett.*, in press (2008).

## Efficient Synthesis of Rare Sugar D-Allal via Reversal of Diastereoselection in the Reduction of Protected 1,5-Anhydrohex-1-en-3-uloses: Protecting Group

### Dependence of the Stereoselection

理学研究科 博士前期課程 化学専攻  
藤原嵩士、林 昌彦

We method was selectively obtained by reducing bulky-silyl-protected 1,5-anhydrohex-1-en-3-uloses using the NaBH<sub>4</sub>—CeCl<sub>3</sub>·7H<sub>2</sub>O system. The crucial point of this synthesis is the nature of the protecting group. When bulky silyl group such as *t*-butyldiphenylsilyl was used as substrate, protected D-allal was obtained in >99% selectivity. In contrast, when acetylated enone was used, protected D-glucal was obtained exclusively<sup>[1]</sup>.



[1] Fujiwara, T.; Hayashi, M. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 9161.

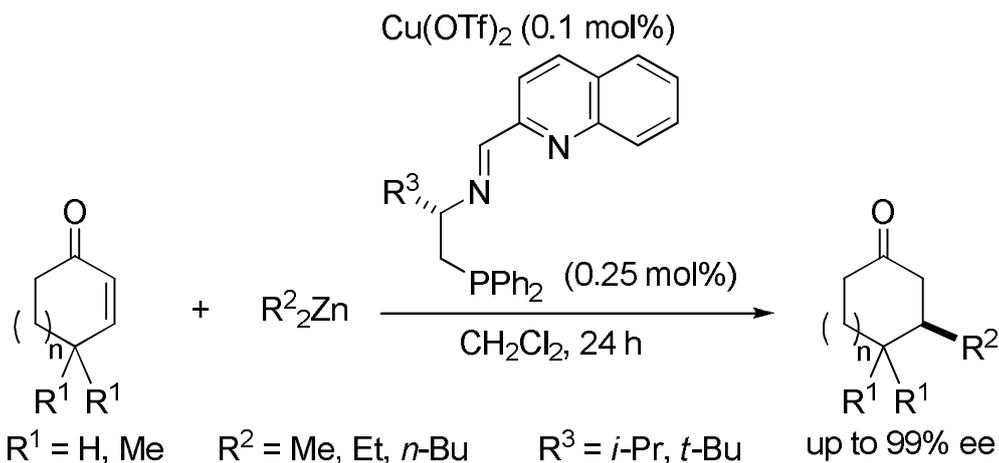
## Novel *N,N,P*-tridentate Ligands for the Highly Enantioselective

### Copper-catalyzed 1,4-Addition of Dialkylzincs to Enones

理学研究科 博士前期課程 化学専攻

福澤比斗実、川村健二郎、林 昌彦

Use of 0.25 mol% *N,N,P*-tridentate ligand containing 2-quinolyl moiety and 0.1 mol% Cu(OTf)<sub>2</sub> enabled the enantioselective 1,4-addition of dialkylzincs to cyclic enones to produce 1,4-adducts in up to 99% ee<sup>[1]</sup>.



[1] Kawamura, K.; Fukuzawa, H.; Hayashi, M. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 3509.

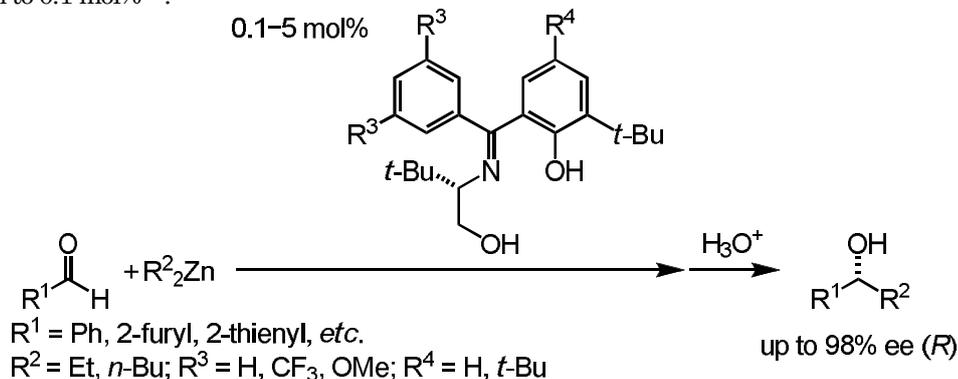
## Chiral Schiff bases as Highly Active and Enantioselective Catalysts in Catalytic

### Addition of Dialkylzinc to Aldehydes

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

The new chiral Schiff base is used as a catalyst for the asymmetric 1,2-addition of dialkylzinc reagents to aldehydes. Various aldehydes were smoothly converted into corresponding optically active secondary alcohols with high enantioselectivity (up to 98% ee) in high yield. Furthermore we have succeeded in decreasing the catalyst loading minimum to 0.1 mol%<sup>[1]</sup>.



[1] Tanaka, T.; Sano, Y.; Hayashi, M. *Chem. Asian J.* **2008**, *3*, 1465.

## 膜貫通部位特異的変異導入による *Zea mays* 由来 cytochrome *b<sub>561</sub>* の電子伝達活性解析

理学研究科 博士前期課程 化学専攻<sup>1</sup>、大阪大・産研<sup>2</sup>

藤戸優充<sup>1</sup>、Md. Motiur Rahman<sup>1</sup>、中西伸行<sup>1</sup>、小林一雄<sup>2</sup>、鏑木基成<sup>1</sup>

動物神経系に存在する cytochrome *b<sub>561</sub>* は6回膜貫通構造を有し、細胞質側と小胞内側とにそれぞれ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ラジカルに電子を渡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、小胞内ドーパミンβ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参与している。近年、cytochrome *b<sub>561</sub>* は植物を含む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 cytochrome *b<sub>561</sub>* の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。我々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 を宿主とした異種発現系を用い、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。本研究ではこの発現系を利用し、植物トウモロコシ(*Zea mays*)由来の cytochrome *b<sub>561</sub>* による膜貫通電子伝達機構を解明することにした。具体的には動植物の cytochrome *b<sub>561</sub>* 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 (W135L, W135A, W135F, W135Y) を大量発現・精製した。得られた変異体それぞれについて trypsin, V8-protease 処理による部分消化ペプチド断片の MALDI-TOF-MS 解析を行い、部位特異的な変異導入が行われていること及び、その他の変異は導入されていないことを確認した。その後、それらの電子伝達機能をストップドフロー法及びパルスラジオリシス法により測定・解析を行った。それらの結果を基に膜貫通電子伝達機構を考察する。

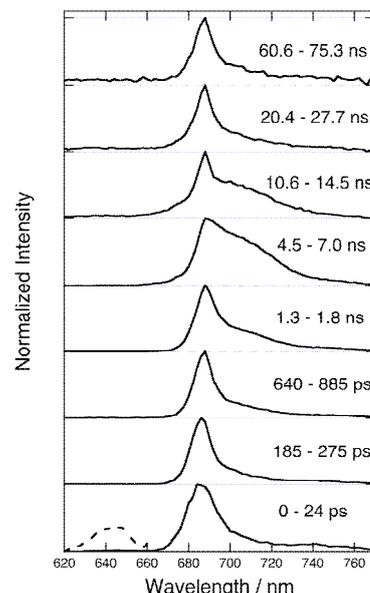
## 77 K における渦鞭毛藻の超高速時間分解蛍光

理学研究科 博士前期課程 化学専攻<sup>1</sup>、神戸大・内海域セ<sup>2</sup>、神戸大・分子フォト<sup>3</sup>

田中一徳<sup>1</sup>、飯田聡子<sup>2</sup>、村上明男<sup>2</sup>、秋本誠志<sup>3</sup>

渦鞭毛藻は、2本の特殊な鞭毛により渦状に回転するように遊泳する単細胞性の酸素発生型の光合成生物である。また、サンゴの共生藻や沿岸域の赤潮原因藻として海洋に広く分布している重要な生物である。多くの渦鞭毛藻は、光合成色素としてクロロフィル (Chl) *a*、Chl *a<sub>2</sub>*、およびペリディニンを持つ。特に、ペリディニンは渦鞭毛藻類が特異的にもつ特殊なケトカロテノイドで、その構造と機能には未解明のことが多い。

本研究では、特異な光合成色素をもつ渦鞭毛藻について、その光合成エネルギー変換系の特徴を明らかにする目的で時間分解蛍光分光を測定した。励起光としてチタンサファイアレーザーの第2高調波 (425 nm) を用い、77 K (液体窒素温度) におけるピコ秒～ナノ秒オーダーの蛍光スペクトルを解析した。渦鞭毛藻 *Symbiodinium* で測定した 77 K での時間分解蛍光分光を図に示す。77 K での測定では、室温 (293 K) で検出不能のエネルギー準位の低い微量 Chl 由来の蛍光が観測できた。本発表では、渦鞭毛藻の蛍光特性を他の光合成生物との違いに着目して紹介する。



## High-level Expression and Functional Characterization of a Cytochrome b561 Homologue Coded by the Candidate Human Tumor Suppressor Gene 101F6

<sup>1</sup>Graduate School of Science, Kobe University; <sup>2</sup>Graduate School of Science and Technology, Kobe University; <sup>3</sup>College of Pharmaceutical Sciences, Ritsumeikan University  
**Mariam C. Recuenco**<sup>1</sup>, Masamitsu Fujito<sup>1</sup>, Md. Motiur Rahman<sup>2</sup>, Yoichi, Sakamoto<sup>1</sup>, Fusako Takeuchi<sup>3</sup>, and Motonari Tsubaki<sup>1</sup>

A highly hydrophobic protein with 6TM structure that is coded by the candidate tumor suppressor gene *101F6* located in the human chromosome 3p.21.3 and a possible member of the cytochrome *b561* protein family was expressed, purified, and characterized in its functional form for the first time. The protein was heterologously expressed in methylotrophic yeast *Pichia pastoris* as a fusion protein containing a C-terminal thrombin-specific sequence and an 8 His residue tag. Purification was achieved by ion exchange chromatography on DEAE-Sepharose and affinity chromatography on Ni-Sepharose. From a culture of 250 ml, 1.30 mg of protein was obtained with a purification fold of 43 and 52 % yield. SDS-PAGE revealed a single protein band with an estimated molecular weight of 26 kDa while Western blot analysis confirmed the presence of the cytochrome *b561*-specific sequence in the protein. MALDI-TOF-MS analysis of the trypsin- and V8-protease-digested peptides confirmed its partial sequences. The UV-Visible spectra of the purified protein in the reduced and oxidized states exhibited the characteristic peaks (561, 528, 427 nm for the reduced form and 410 nm for the oxidized form) as cytochrome *b561* proteins. Interestingly, an almost complete reduction by 10 mM ascorbate was observed indicating that the protein may have a midpoint redox potential that is distinct from other members of the cytochrome *b561* protein family. Assuming two one-electron redox centers, the midpoint reduction potentials were found to be +89.5 and +13.1 mV respectively, slightly lower than those of cytochrome *b561*.

## 線虫における cytochrome *b561* ホモログ *C.ele1* の生化学的解析

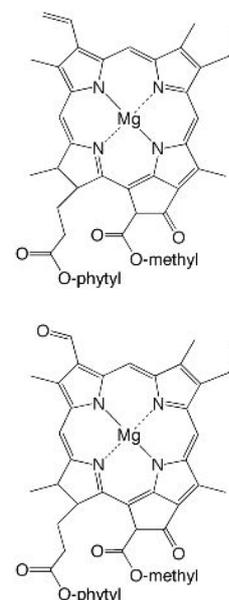
理学研究科 博士前期課程 化学専攻  
三浦雅央、鰐木基成

Cytochrome *b561* (Cyt.b561)は神経内分泌小胞に存在する膜貫通型タンパク質である。Cyt.b561は膜貫通ドメインの小胞内側と細胞質側それぞれにヘムを持っており、細胞質アスコルビン酸から小胞内への膜貫通電子伝達反応を仲介し、モノデヒドロアスコルビン酸ラジカルを還元してアスコルビン酸を再生することにより、ドーパミンβ-水酸化酵素による神経伝達物質ノルアドレナリンの生合成に直接関与している。また、ドーパミンやノルアドレナリンなどのカテコールアミン系神経伝達物質は非常に酸化されやすいため、小胞内アスコルビン酸は抗酸化剤としての役割も持っている。従って、Cyt.b561が神経伝達において果たしている役割は非常に重要なものであると言えるが、Cyt.b561の電子伝達反応についての詳しい分子機構はわかっていない。我々は分子機構を解明するために、遺伝子操作が容易なモデル生物、線虫 *C.elegans* の Cyt. b561 ホモログである *C.ele1* 遺伝子に着目した。現在までに、アルコール発酵性酵母 *Pichia pastoris* を利用した *C.ele1* の発現系の構築が完了している。今後は線虫における *C.ele1* 発現の様子を調べるために、*in situ* hybridization、GFP 蛍光染色、抗体染色を試みるると同時に、RNAi 法によって遺伝子をノックダウンし、その表現型を調べることによって *C.ele1* が持っている生理機能の解析を試みる予定である。また、線虫の持つ遺伝子操作が容易であるという利点を最大限に活用し、様々な変異体を用いた解析等を通して Cyt.b561 の電子伝達反応の分子機構解明を目指す予定である。

クロロフィル *d*型ラン藻*Acaryochloris* sp. strain Awaji における励起エネルギー移動理学研究科 博士前期課程 化学専攻<sup>1</sup>、神戸大・内海域セ<sup>2</sup>、神戸大・分子フォト<sup>3</sup>、神戸大・院理<sup>4</sup>福谷通孝<sup>1</sup>、内田博子<sup>2</sup>、村上明男<sup>2</sup>、秋本誠志<sup>3,4</sup>

酸素発生型光合成生物（原核生物のラン藻、真核生物の藻類、陸上植物）は、普遍的にクロロフィル *a* (図上) を主要色素として光合成に利用していると従来は考えられていた。しかし、クロロフィル *d* (図下) を主要色素として持つラン藻 *Acaryochloris marina* (パラオの群体ホヤから分離、1996年) や *Acaryochloris* sp. strain Awaji (淡路島の紅藻に着生、2004年) が相次いで発見され、クロロフィル *d* の機能解明が注目されている。クロロフィル *d* は、構造的にはクロロフィル *a* の3位のビニル基がホルミル基に置換しただけであるが、 $Q_y$  吸収帯が 30 nm ほど長波長シフトするため、近赤外光 (~750 nm) を光合成に利用することができる。特に、*Acaryochloris* sp. strain Awaji はこれまで分離された株の中で最も長波長の吸収帯と蛍光帯を持つ重要な研究材料である。

本研究は、*Acaryochloris* sp. strain Awaji の光合成色素系における励起エネルギー移動過程を解明するため 77 K と 293 K での時間相関単一光子計数法により蛍光測定をした。励起光としてチタンサファイアレーザーの第2高調波 (425 nm) を用い、時間分解蛍光スペクトルと特定の波長での蛍光減衰曲線を解析した。2種の光条件 (白色光: 400 - 670 nm、近赤外光: 700 - 780 nm) で培養した細胞について比較した結果を中心に報告する。



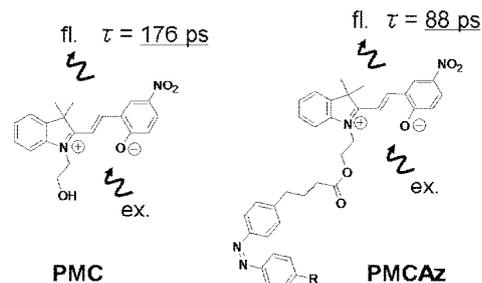
## 二官能性フォトクロミック化合物の合成とその励起状態ダイナミクス

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

フォトクロミック化合物は、光により分子量を変えことなく2つの状態を可逆変化する現象を示す。中でも、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。我々は、単一分子内に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)を合成してその光吸収および発光特性について検討を行っている<sup>1)</sup>。SpAzは異なる波長の紫外光(300、360、400 nm)照射により、4種類の異性化状態を作り出す材料であることを既に確認している。本研究では、Spの光異性体であるフォトメロシアン(N) (PMC) と SpAzの光異性体(PMCAz)の蛍光寿命を比較することにより、その励起状態ダイナミクスを考察した。

蛍光寿命の値は測定温度よりも媒体の粘度に大きく依存した。このことは、PMC体の一重項励起状態において大きな構造変化を伴う中間状態への無放射緩和過程が存在することを示唆している。また、PMCAzの蛍光寿命はPMCの約半分であったことから、Az部位は無放射緩和を加速することが分かった。励起状態における中間体としてPMC体のメチン結合まわりでの非平面垂直構造が支持された。

1) K. Kinashi, K. Furuta, Y. Harada, Y. Ueda, *Chem. Lett.*, **35** (2006) 298.

## 真空蒸着プロセスにおける有機分子の熱力学挙動と薄膜形成メカニズム

工学研究科 博士前期課程 応用化学専攻

西村聡一、都野雅大、小柴康子、石田謙司、上田裕清

【緒言】有機薄膜デバイスの実用化に伴い、真空蒸着法は薄膜作製法としての重要性が増してきている。しかし、有機薄膜形成のプロセスには未だ解明されていない問題が多く残されている。本研究では、特に有機分子の蒸発過程に着目した。蒸発に関連する熱力学パラメータを収集するため、真空中で有機分子を加熱、蒸発させ、熱重量/示差熱 (TG-DTA) 分析することで、有機分子蒸発過程の解明を試みた。

【実験・考察】試料としてアルカン( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ ;  $n=21, 22, 24, 27, 29, 31, 36, 40, 44$ )を用いた。Figure1に約  $5.0 \times 10^{-2} \text{Pa}$  の真空度において測定した TG データから算出した分子量と蒸発開始温度の関係を示した。蒸発開始温度は分子量の増加に伴い高温になる傾向が示された。このデータから Hertz-Knudsen-Langmuir 式を用いて飽和蒸気圧 (0.4~0.7Pa 程度の値を示した) を求め、Clausius-Clapeyron プロットからエネルギー値を得た。その値は 120~115kJ/mol の値を示した。

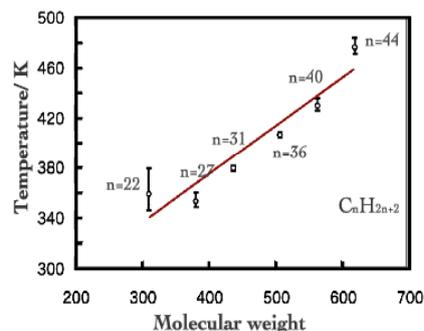


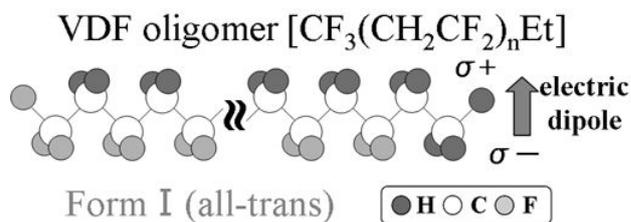
Fig.1. Chain length dependence of the evaporation onset temperature of n-alkanes;  $n=21, 22, 24, 27, 29, 31, 36, 40, 44$ .

## 低環境負荷な分極反転デバイス応用に向けた有機強誘電体のナノ構造形成

自然科学研究科 博士前期課程 応用化学専攻

黒田雄介、小柴康子、石田謙司、上田裕清

非鉛系材料である有機強誘電体フッ化ビニリデン (VDF) オリゴマーは、不揮発性メモリ、圧電・焦電センサなど分極反転デバイスへの応用が期待されている。VDF 系分子において強誘電性を発現させるには、分子主鎖コンフォメーション、結晶構造、分子配向など、分子レベルでのナノ構造制御が不可欠である。我々は、123K の低温基板への真空蒸着法により良好な強誘電特性を示す VDF オリゴマー薄膜の作製に成功しているが、室温での蒸着では強誘電性の発現に至っていない。本研究では、基板/有機界面に生じる力学的相互作用によって高分子を配向薄膜化でき、かつ揮発性有機化合物を用いない摩擦転写法により一軸配向させたポリフッ化ビニリデン・三フッ化エチレン共重合体 P(VDF/TrFE) 薄膜を作製し、構造制御テンプレートとして用いることで、VDF オリゴマーのナノ構造制御を試みた。その結果、室温付近で作製した VDF オリゴマー薄膜において、強誘電性  $\square$  型結晶構造 (コンフォメーション制御) とテンプレート分子の配列方向に分子軸を揃えた 1 軸配向強誘電性分子膜の形成に成功し、その誘電ヒステリシス特性の発現にはじめて成功した。



## 火星起源隕石 Yamato nakhlite 中のチタン磁鉄鉱の空孔量の測定

理学研究科 博士前期課程 地球惑星科学専攻

圓岡真知

エコンドライトの一種である nakhlite は火星が起源と考えられている。nakhlite には、チタン磁鉄鉱と呼ばれる鉱物が含まれている。チタン磁鉄鉱の格子定数は、結晶構造中に導入される空孔の量や、チタン等の陽イオン量によって変化する。このような格子定数の値の変化は、生成環境を敏感に反映する指標となる。本研究では、Y000593 と Y000749 (ともに南極で採集された nakhlite) からそれぞれ 1 粒子ずつチタン磁鉄鉱を分離し、X 線回折および EDS を用いて格子定数、陽イオン量を測定した。測定の結果、両隕石中のチタン磁鉄鉱の格子定数に変化が見られ、空孔を含むことが分かった。空孔は酸素雰囲気下で導入されることから、本研究の結果は、火星の大気が酸化的雰囲気であったことを示している。大気中に酸素が存在しない火星での酸素の供給元として、水の地熱分解を挙げるとするならば、火星表面に水が存在している、あるいは存在していたことを支持することとなる。

## 重い電子 Yb 化合物における磁気量子臨界点近傍物性の NMR による研究

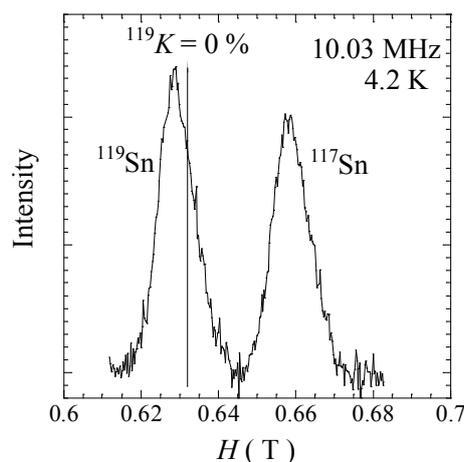
理学研究科 博士前期課程 物理学専攻 電波物性物理学講座 藤研究室

ウィーン工大<sup>A</sup>

横山誠也, 小手川恒, 藤秀樹, 和田信二, E. Bauer<sup>A</sup>

$\text{Yb}^{3+}$ イオンは 4f 殻にホールを 1 つ持ち (電子を 13 個持つ)、その 4f 電子が及ぼす影響で、Yb 化合物は多様な物性を示し、近年数多く研究されている。また Ce 化合物 ( $\text{Ce}^{3+}$ イオン: 4f 殻に電子を 1 つ持つ) と、類似した物性と相異なる物性の双方が見られるのも興味深い点であり、両化合物は対照的に研究も行われている。このような物性の本質をつかむためにミクロな視点から電子状態を探る手段として、NMR & NQR 測定は、極めて有効な実験手法である。

$\text{Yb}_2\text{Pd}_2\text{Sn}$  は基底状態で電気抵抗と比熱に非フェルミ液体的振る舞いが見られ、圧力効果と置換効果によって、磁気秩序の発現、消失が起こり、新しいタイプの Yb 化合物であると言われている。発表では NMR の測定結果とこの系の量子臨界性についてを議論し、また、最新の Yb 化合物の研究についても紹介する。



$^{119}\text{Sn}$  &  $^{117}\text{Sn}$  NMR スペクトル

## カンラン石の水熱変成実験；隕石の水質変成における Fe 含有量の効果

理学研究科 博士前期課程 地球惑星科学専攻<sup>1</sup>、日本電子<sup>2</sup>森永慎也<sup>1</sup>、大西市朗<sup>2</sup>、留岡和重<sup>1</sup>

炭素質コンドライトには様々な Fe 含有量を持つカンラン石が含まれている。水質変成を受けた炭素質コンドライト中の層状ケイ酸塩の多くは、そのようなカンラン石の変成によって形成される。さらに、Fe に富むカンラン石は Fe に乏しいカンラン石よりも変成される程度が高い傾向があることが知られている。しかし、Fe を含むカンラン石の変成プロセスに関しては未だよくわかっていない。そこで我々は、炭素質コンドライトの水質変成条件に制約を与えることを目的として、Fe を含むカンラン石 (Fo<sub>100</sub>, Fo<sub>91</sub>, Fo<sub>80</sub>, Fo<sub>50</sub>, Fo<sub>20</sub>, Fo<sub>0</sub>) を H<sub>2</sub>O とともに金パイプに封入し、温度 300°C、圧力 500 気圧、実験期間 1 週間の条件で水熱変成実験を行った。実験終了後、回収試料を粉末 X 線回折装置 (XRD)、走査電子顕微鏡 (SEM) を用いて分析した。

Fe 含有量を変えると、Fo<sub>100</sub>, Fo<sub>91</sub>, Fo<sub>80</sub>, Fo<sub>50</sub> ではサーペンティンが生成したが、Fo<sub>20</sub>, Fo<sub>0</sub> では変成生成物は観察されなかった。さらに Fo<sub>91</sub>, Fo<sub>80</sub> の回収試料からは、サーペンティン以外にマグネタイトやブルーサイトも観察された。

本実験では、Fe 含有量の大きいカンラン石ほど、変成程度が小さくなる傾向にあることが示された。しかし、過去の実験結果によると、低温あるいは高 pH 条件において、Fe に富むカンラン石が変成する程度が高いということが示唆されている。本研究の結果と過去の研究結果を総合すると、炭素質コンドライトの水質変成は、本実験の条件よりも低温、高 pH 条件で進行した可能性が考えられる。

## 拡張カリックスフィリン金属錯体のエナンチオメリックならせん構造形成

理学研究科 博士前期課程 化学専攻

岡崎菜穂

ナノスケールの分子構造を制御することは機能発現を考える上で極めて重要である。大環状ポルフィリノイドの錯体形成は安定ならせん構造を誘起できると同時に不斉補助基を含まないエナンチオメリックならせん構造を得る事ができるという点で優れている。本研究では、銅及びロジウムを用いたらせん状金属錯体の合成とヘリシティー制御についての検討を行った。8 個のピロールからなり、8 の字型の不斉構造を持つシクロオクタピロール **8** は、シクロオクタピロール単核銅錯体 **8Cu**、複核銅錯体 **8Cu<sub>2</sub>** を収率よく与えるが、(*R*)-(+)-フェニルエチルアミン存在下、塩化銅(II)・二水和物と反応することにより、(*P,P*)型の **8Cu** を鏡像体過剰率 23% ee で与えた。ee は、光学分割した **8Cu<sub>2</sub>** の CD シグナル及び HPLC の両者を基に決定した。また **8Cu<sub>2</sub>** の X 線結晶構造を基にした DFT 計算により得た CD スペクトルと実測の CD スペクトルとを比較する事によりヘリシティーの決定を行った。12 個のピロールからなるシクロドデカピロール **12** についても単核銅錯体 **12Cu** を得て、これを Rh<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub> と反応させることにより、銅ロジウム三核錯体 **12CuRh<sub>2</sub>** を得た。ロジウムの挿入により、強固な多重ねじれ構造を持つ多核金属錯体を合成することができた。(*R*)-(+)-フェニルエチルアミン存在下の反応により生成した **12** の不斉銅錯体は、900 nm 付近に + の CD シグナルを示した。**8** の不斉銅錯体の CD コットン効果とヘリシティーとの関係を適用すると、この場合も同様に (*P,P*) 型が誘起されていると考えられる。

## ***In vitro* development of pig oocytes to the blastocyst stage after intracytoplasmic sperm injection (ICSI) using preserved spermatozoa in liquid form**

Graduate School of Science and Technology, Kobe University Japan.

Nguyen Thanh Binh: Student of Doctor Course

As the incidence of polyspermy is so high *in vitro* fertilization (IVF), ICSI is applicable strategy for the *in vitro* production of pig embryos (IVP). We previously suggested that the existence of the intact sperm plasma membrane and/or acrosome caused low efficiency of IVP, and that sperm preservation at room temperature improved IVP after ICSI in pigs. The present study was designed to determine the optimal temperature and duration of sperm preservation in liquid form for IVP by ICSI in pigs.

A sperm-rich fraction was preserved at 4, 14 or 24°C up to 48 h. Immunolocalization and density of phospholipase C $\zeta$  (PLC $\zeta$ ) in spermatozoa were analyzed using indirect immunofluorescence and Western blotting, respectively. A single sperm head was injected into oocytes, and then rates of oocyte activation and blastocyst formation were examined.

The amounts of PLC $\zeta$  in pig spermatozoa decreased in time-dependent and temperature-specific manners. The proportion of blastocyst formation was higher after ICSI with spermatozoa that were preserved for 18 h at 24°C (35%) and those for 48 h at 14°C (28%) than others ( $P < 0.05$ ). Thus, partial damage of the sperm membrane and integrity of acrosome during liquid preservation may cause the rapid dispersion of sufficiently retained PLC $\zeta$  after ICSI in pigs.

## **電子刺激脱離したイオン結晶表面モフォロジーの照射量依存**

大阪教育大学大学院教育学研究科 理科教育専攻

松本雄吾、深澤優子、池本将健、太田翔一、鈴木康文

電子線をイオン結晶や半導体表面に照射すると、固体内部で電子系の励起が生じ、固体表面から電子・中性粒子・イオンなどが脱離する。このような現象を電子刺激脱離とよび、近年さまざまな手法により研究されている。我々は、電子ビームをライン状にコリメートし、マグネットで左右に往復偏向させることで、試料表面にラインスキャンを行った。これによって電子刺激脱離した KCl 表面の様子を、神戸大学研究基盤センターの原子間力顕微鏡 (AFM) で観察した。試料表面には、方向が不規則なステップが層状に脱離し、ピラミッド状に重なり合っているのが観測された。これは、電子線を主に KBr 表面に 2 次元スキャンした実験でよく知られている単層脱離の重ね合わせからは、すぐに想像できない形状のものである。両実験を比較すると、電子線の電流密度と照射電流量は同程度であり、積算照射量が我々の実験の方が数十倍多い。我々が観察している形状が、単層脱離で示された電子刺激脱離の機構の延長線上にあるか否かを調べるため、脱離機構のシミュレーションを行った。その結果、観察結果と同じ積算照射量にすると、テラスの大きさは異なるが、傾向としては観察結果と同様に、方向が不規則なステップがピラミッド状に重なり合ったものが見られた。このことから、イオン結晶表面の原子が単層脱離した場合であっても、照射量が大きくなるとピラミッド状の凹凸ができることがわかった。従って、我々の実験手法の場合であっても、初期に単層脱離が起こり、最終的にピラミッド状の凹凸ができたことが予想される。

## 原子間力顕微鏡を用いたアプタマーの選抜

工学研究科 応用化学専攻

宮地佑典、清水宣明、荻野千秋、福田秀樹、近藤昭彦

アプタマーとは特異的に分子を認識することができる一本鎖拡散の総称である。アプタマーは、多様な配列を持つ一本鎖核酸群に対し試験管内で「変異」「淘汰」「増幅」のサイクルを適用する SELEX 法と呼ばれる方法を用いて選抜される。しかし、既存の SELEX 法においてはターゲット分子とアプタマーとの間の結合力を操作することができない。そこで我々は強い結合力を有するアプタマーを効率的に取得できる方法として AFM を用いた新しい選抜法を提案する。アビジンを介して 5' 末端をビオチン化した一本鎖 DNA ライブラリーを固定化したカンチレバーを用いてターゲット分子を固定化した金板上を走査させる。この時、ターゲット分子と一本鎖 DNA 間で結合が起こり、その結合がビオチン-アビジン間の結合より強ければ一本鎖 DNA はカンチレバーを離れて金板上に残る。この一本鎖 DNA を回収して増幅し、再び上記の操作を行う。このサイクルを繰り返せばビオチン-アビジン間の結合力を上回るアプタマーが取得可能であると考えられる。

これまでに本研究室ではトロンピンをターゲットとし、上記の SELEX サイクルを行った。その結果、サイクルをわずか 4 round 繰り返すだけで従来のアプタマーと比較して非常に結合力の強いアプタマーが選抜できた。このことから AFM を用いた SELEX 法は効率的に結合力の強いアプタマーを取得できると考えられる。

## 温度応答性磁性ナノ粒子を用いた 迅速かつ高効率なアフィニティー分子の選抜法の確立

工学研究科 応用化学専攻

福田展雄、田中勉、荻野千秋、福田秀樹、近藤昭彦

近年、酵母細胞表面ディスプレイはタンパク質分子に対するアフィニティ選抜法のツールとして非常に注目を集めている。さらに磁気分離法を組み合わせることで簡便な操作にて大規模なライブラリー・スクリーニングが可能となる。しかしながら従来の磁気分離法では、単位操作あたりの分離効率が低いという欠点を有している。それゆえ一般的にスクリーニングプロセスは 5 サイクル程度の多段階操作が必要となる。そこで本研究では熱応答的に可溶化および不溶化する磁性ナノ粒子を利用した迅速かつ高効率なアフィニティ分子選抜法を確立することを目的とする。

磁気分離において標的分子の分離効率を向上するには、粒径を低減することによって粒子の比表面積を増大する必要があるが、100 nm 以下の粒子では水のブラウン運動の影響を強く受けるために、粒子の磁気回収が非常に困難となる。これに対して熱応答性高分子を固定化した磁性ナノ粒子では同程度の粒径を有しながらも、磁力に加えてわずかな温度変化を与えることで容易に粒子を回収することが可能である。本研究では標的細胞の初期比率を任意の値に設定できるという利点から、モデルライブラリーを作成して標的細胞のスクリーニングを実施した。さらに諸条件の検討を行うにあたり、標的細胞の回収率を定量的に評価することで最適条件を決定した。高効率なスクリーニング系の構築によって、スクリーニングプロセスが 2 サイクルにまで簡略化され、総合的に迅速な磁気分離システムの確立に成功した。

若手フロンティア研究会 2008 概要集

平成 20 年 12 月 24 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