

神戸大学研究基盤センター

若手フロンティア研究会2014  
概要集

2014年12月25日(木)

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



## 発表プログラム

P001 [機器分析部門]

がん遺伝子導入膵臓幹/前駆細胞は癌幹細胞の表現型を示す

保健学研究科 博士前期課程 保健学専攻

西山 嵩晃

P002 [極低温部門]

三置換ベンゼンを配位子とするサンドイッチ型ルテニウム錯体系イオン液体の開発

理学研究科 博士前期課程 化学専攻

上田 嵩大

P003 [極低温部門]

溶媒検知能を有する金属錯体含有ナフィオン膜の開発

理学研究科 博士前期課程 化学専攻

細川 仁

P004 [極低温部門]

ハロゲン結合を持つスピントロニクス伝導体の特異な構造転移

理学研究科 博士前期課程 化学専攻

袋井 克平

P005 [極低温部門]

原始紅藻 *Cyanidioschyzon merolae* のエネルギー移動の培養光質依存性

理学研究科 博士前期課程 化学専攻

植野 嘉文

P006 [機器分析部門]

チオフェン dendrimer をモノマーとして用いる直鎖状高分子の合成

工学研究科 博士前期課程 応用化学専攻

村上 航平

P007 [機器分析部門]

つる巻き状分子不斉の創出 不斉閉環メタセシス反応によるエナンチオ選択的合成

工学研究科 博士前期課程 応用化学専攻

岡山 陽一

P008 [機器分析部門]

有機アルミニウム反応剤を用いた溝呂木-Heck 型付加脱離反応

工学研究科 博士前期課程 応用化学専攻

伊丹 一起

P009 [極低温部門]

磁性アニオンを含有した鉄(II)錯体の構造と磁気物性

理学研究科 博士前期課程 化学専攻

岡井 光信

P010 [機器分析部門]

炭素ナノ材料を溶媒中へ分散可能な重合性界面活性剤の開発

工学研究科 博士前期課程 応用化学専攻

舟崎 裕一

P011 [極低温部門]

消化管付属リンパ組織、パイエル板の上皮における Toll-like receptor-2、-4 および-9 の発現に関する免疫組織化学的研究

農学研究科 博士前期課程 資源生命科学専攻

湯浅 秀人

P012 [機器分析部門]

Polarization-sensitive second harmonic generation microscopy of  $\alpha$ -quartz like  $\text{GeO}_2$  ( $\alpha$ - $\text{GeO}_2$ ) polycrystal

工学研究科 博士前期課程 電気電子工学専攻

河村 息吹

P013 [機器分析部門]

Head-to-tail 型チエニレンビニレンオリゴマーの精密合成

工学研究科 博士前期課程 応用化学専攻

福井 祐太

P014 [極低温部門]

マルチフェロイック物質  $\text{YCrO}_3$  の強磁場 ESR 測定

理学研究科 博士前期課程 物理学専攻

池田 将平

P015 [機器分析部門]

つる巻き状分子不斉の創出 チオフェン誘導体の合成と反応

工学研究科 博士前期課程 応用化学専攻

豊森 佑夏

P016 [機器分析部門]

反強磁性体  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  における高速格子ダイナミクスと電気磁気効果

理学研究科 博士前期課程 物理学専攻

西本 友久

P017 [極低温部門]

$S=1/2$   $\text{NaCuMoO}_4(\text{OH})$  の強磁場 ESR 測定

理学研究科 博士前期課程 物理学専攻

北原 遥子

P018 [極低温、機器分析部門]

カンチレバーを用いた高周波 ESR 測定法の生体試料への応用

理学研究科 博士前期課程 物理学専攻

岡本 翔

P019 [機器分析部門]

シリコンにおける光誘起格子ダイナミクス

理学研究科 博士前期課程 物理学専攻

南部 正裕

P020 [極低温部門]

URhGe の NMR スペクトルの測定

理学研究科 博士前期課程 物理学専攻

福本 健太

P021 [機器分析部門]

シリコンナノ結晶塗布薄膜の形成と評価

工学研究科 博士前期課程 電気電子工学専攻

佐々木 誠仁

P022 [極低温部門]

圧力下サイクロトロン共鳴装置の開発とディラック電子系への応用

理学研究科 博士前期課程 物理学専攻

松井 亮輔

P023 [機器分析部門]

レドックス活性らせん型オリゴピロール複核金属錯体の開発

理学研究科 博士前期課程 化学専攻

斎藤 大貴

P024 [極低温部門]

単結晶  $\text{LaPt}_2\text{Si}_2$  の NMR による研究

理学研究科 博士前期課程 物理学専攻

青山 泰介

P025 [極低温部門]

一段階アルコール還元反応を目指した有機分子触媒開発

理学研究科 博士前期課程 化学専攻

島田 聡之

P026 [極低温部門]

アルスロボトリシン類の全合成研究

理学研究科 博士前期課程 化学専攻

上村 明夫

P027 [極低温部門]

$\text{YbCu}_2\text{Ge}_2$  の高圧低温での赤外分光研究

理学研究科 博士前期課程 物理学専攻

永田 信

P028 [極低温部門]

不斉ジヒドロキシ化反応を利用した希少糖の合成法の開発

理学研究科 博士前期課程 化学専攻

永橋 孝明

P029 [機器分析部門]

全無機コロイド状シリコンゲルマニウムナノ結晶の作製と評価

工学研究科 博士後期課程 電気電子工学専攻

管野 天

P030 [極低温部門]

バイメタル構造を用いたカンチレバーESR 測定の熱的検出法

理学研究科 博士前期課程 物理学専攻 田伏 諒

P031 [機器分析部門]

Yamato-82094 炭素質コンドライト (ungrouped) のコンドリュールとマトリックスの成因的關係

理学研究科 博士前期課程 地球惑星科学専攻 川田 早月

P032 [機器分析部門]

Allende 隕石中の dark clast 微細組織観察による母天体形成説の検証

理学研究科 博士後期課程 地球惑星科学専攻 酒井 碧

P033 [極低温部門]

銅触媒を用いた環状オレフィンの不斉アリル位アミノ化反応

理学研究科 博士前期課程 化学専攻 樊 金博

P034 [極低温部門]

Pd/C—エチレン系によるレゾルシノール誘導体合成

理学研究科 博士前期課程 化学専攻 舟越 達哉

P035 [極低温部門]

カゴ状物質 PrTa<sub>2</sub>Al<sub>20</sub> の <sup>27</sup>Al-NMR による研究

理学研究科 博士前期課程 物理学専攻 三宅 遼磨

P036 [極低温部門]

オキシリピンの不斉合成

理学研究科 博士前期課程 化学専攻 菅 智幸

P037 [機器分析部門]

Li 存在下で作製した ZnO 微結晶の協同的発光増幅現象

理学研究科 博士前期課程 化学専攻 相馬 遥香

P038 [機器分析部門]

金属マグネシウムと酸化物ガラスの固相酸化還元反応による金属複化合物の作製と物性評価

理学研究科 博士前期課程 化学専攻 上野 勝也

P039 [アイソトープ部門]

分裂酵母における Rab5 の下流因子の機能解析

理学研究科 博士後期課程 生物学専攻 塚本 雄太

P040 [極低温部門]

窒素欠乏条件における励起エネルギー移動過程の変化

理学研究科 博士前期課程 化学専攻

大西 亜弥

P041 [極低温部門]

CrAsの超伝導の研究

理学研究科 博士前期課程 物理学専攻

中原 真悟

P042 [極低温部門]

ウシ卵母細胞-体細胞間の結合に及ぼすステロイドホルモンの影響

農学研究科 博士後期課程 資源生命科学専攻

牧田 美穂

P043 [機器分析部門]

ヘパリン類似ポリマーの化学構造による細胞増殖因子結合性の違い

工学研究科 博士前期課程 応用化学専攻

山本 阿里

P044 [機器分析部門]

水酸基を有するポリマーの化学構造が抗癌剤の固体分散性に及ぼす影響

工学研究科 博士前期課程 応用化学専攻

木村 元美

P045 [機器分析部門]

酵素結合性と細胞透過性を有する蛍光誘導体の調製

工学研究科 博士前期課程 応用化学専攻

板倉 幸枝

P046 [極低温部門]

マウス肝細胞におけるイバラキウイルスの持続感染について

農学研究科 博士前期課程 資源生命科学専攻

岩田 友伊

P047 [機器分析部門]

テトラピリオクタフィリン複核金属錯体を用いた光学活性カルボン酸の不斉転写

理学研究科 博士前期課程 化学専攻

伊藤 匠

P048 [極低温部門]

テトラフルオロホウ酸ニトロシルを用いたフロキサソ骨格合成法の開発

理学研究科 博士前期課程 化学専攻

安藤 祥大

P049 [極低温部門]

スファエロプシジン類縁体の全合成研究

理学研究科 博士後期課程 化学専攻

堤 智彬

- P050 [機器分析部門]  
ナノインプリント技術を用いたセンサー用光導波路の作製  
工学研究科 博士前期課程 電気電子工学専攻 能瀬 駿介
- P051 [極低温部門]  
超伝導体  $\text{La}(\text{O},\text{F})\text{BiS}_2$  の圧力下でのホール効果測定  
理学研究科 博士前期課程 物理学専攻 秋田 星二
- P052 [極低温部門]  
2次元反強磁性体  $\text{ScCu}_2\text{V}_{1/3}\text{O}_3$  のサブミリ波 ESR 測定  
理学研究科 博士前期課程 物理学専攻 吉田 翔太
- P053 [極低温部門]  
ヒト cytochrome  $b_{561}$  form 3 の生理機能解明  
理学研究科 博士前期課程 化学専攻 高橋 優馬
- P054 [極低温部門]  
広帯域分光測定によるグアニジウムイオンと水との相互作用  
理学研究科 博士前期課程 化学専攻 難波 英里
- P055 [機器分析部門]  
ヨウ素染色を利用したアミロイド線維ナノ構造の識別  
理学研究科 博士後期課程 化学専攻 平松 貴人
- P056 [機器分析部門]  
アミノ酸挿入によるアミロイド  $\beta$  の線維形成への影響  
理学研究科 博士前期課程 化学専攻 山下 和人
- P057 [機器分析部門]  
アルミナの窒化処理による発光性 AION の作製とその光学物性  
理学研究科 博士前期課程 化学専攻 源治 伯洋宗
- P058 [機器分析部門]  
マルチフェロイック物質  $\text{CuO}$  における超高速格子ダイナミクス  
理学研究科 博士前期課程 物理学専攻 澤田 幸宏
- P059 [極低温部門]  
強結合 S 波超伝導体  $\text{SrPt}_3\text{P}$  の単結晶育成と超伝導特性  
理学研究科 博士前期課程 物理学専攻 堀江 基大



P060 [極低温部門]

カシミール力の高感度測定装置開発

理学研究科 博士前期課程 物理学専攻

石川 陽帆

P061 [極低温部門]

巨大光学磁気電気効果を示す螺旋磁性体  $\text{CuB}_2\text{O}_4$  の ESR による研究

理学研究科 博士前期課程 物理学専攻

荒川 翔

P062 [極低温部門]

六方晶化合物  $\text{RRh}_6\text{Si}_4$  (R=希土類) の多結晶育成と物性測定

理学研究科 博士前期課程 物理学専攻

藤井 達也

P063 [極低温部門]

$\text{RTi}_2\text{Al}_{20}$  (R=La,Pr) の磁気抵抗とホール効果

理学研究科 博士前期課程 物理学専攻

PHAM DINH CHI NHAN

P064 [極低温部門]

ジケテンのアルデヒドへの不斉付加反応を用いる Podoblastin 類合成

理学研究科 博士後期課程 化学専攻

岩本 怜

P065 [極低温部門]

ポリマー中の PbS コロイド量子ドットにおける磁気光学特性

工学研究科 博士前期課程 電気電子工学専攻

芝川 忠慶

P066 [極低温部門]

「山田錦」の心白や粒大に関する QTL 解析

農学研究科 博士前期課程 資源生命科学専攻

岡田 聡史

P067 [機器分析部門]

ディーゼル機関から排出された粒子状物質の RBS 分析

海事科学研究科 博士前期課程 海事科学専攻

永井 翔

P068 [極低温部門]

CrAs の P 置換効果

理学研究科 博士前期課程 物理学専攻

西脇 大平

P069 [極低温部門]

マイクロコイル ESR 技術の圧力下への応用

理学研究科 博士前期課程 物理学専攻

川崎 航平

P070 [アイソトープ部門]

青色光/UV-AによるダイズELIP遺伝子の転写調節機構

農学研究科 博士前期課程 生命機能科学専攻 北條 昭弘

P071 [極低温部門]

$\text{RAu}_4\text{Zn}_2$  (R = Ce, Pr, Nd)の試料合成及び物性測定

理学研究科 博士前期課程 物理学専攻 中村 翔

P072 [機器分析部門]

金属ナノキャップを有する希土類ドーパ  $\text{Y}_2\text{O}_3$  アップコンバージョンナノ粒子の開発

工学研究科 博士前期課程 電気電子工学専攻 山本 薫

P073 [アイソトープ部門]

紅茶による筋肉細胞への GLUT4 細胞膜移行促進機構の解明

農学研究科 博士前期課程 生命機能科学専攻 長野 智哉

P074 [機器分析部門]

単層カーボンナノチューブ-イオン液体複合フィルムの増強ゼーベック効果

工学研究科 博士前期課程 応用化学専攻 堀家 匠平

P075 [機器分析部門]

多価イオン照射による酸化エルビウム  $\text{Er}_2\text{O}_3$  の発光

理学研究科 博士前期課程 物理学専攻 佐々木 康二

P076 [機器分析部門]

利得媒質層を含むプラズモニック多層膜粒子の表面プラズモン増幅特性

工学研究科 博士前期課程 電気電子工学専攻 大瀬 昌明

P077 [極低温部門]

卵殻膜由来ペプチドによる血糖上昇抑制効果

農学研究科 博士前期課程 生命機能科学専攻 田中 裕基

P078 [アイソトープ部門]

発酵茶が脂肪の蓄積に及ぼす効果とその作用機構

農学研究科 博士前期課程 生命機能科学専攻 王 柳青

P079 [極低温部門]

新奇の六方晶化合物  $\text{RERh}_6\text{Ge}_4$  (RE=Rare Earth)の物性

理学研究科 博士前期課程 物理学専攻 本道 千聖

P080 [アイソトープ部門]

*AtNAS1* プロモーター中の NO 応答性シスエレメントの解析

農学研究科 博士前期課程 生命機能科学専攻 打田 拓也

P081 [アイソトープ部門]

ソルガムにおけるストライゴラクトン水酸化反応の立体特異性と位置選択性の解析

農学研究科 博士前期課程 生命機能科学専攻 石輪 俊典

P082 [極低温、アイソトープ部門]

DNA 修復・損傷応答におけるクロマチン構造ダイナミクスの解析

理学研究科 博士後期課程 生物学専攻 各務 恵理菜

P083 [機器分析部門]

空孔率制御によるポーラスシリコン膜の自己組織的 3 次元微細構造形成

工学研究科 博士前期課程 電気電子工学専攻 石黒 敬太

P084 [アイソトープ部門]

スクレオシド三リン酸による ACC 酸化酵素活性化機構の解析

農学研究科 博士前期課程 生命機能科学専攻 飯尾 野生

P085 [アイソトープ、極低温部門]

ゲノム損傷応答における Gadd45 $\alpha$  の機能解析

理学研究科 博士前期課程 生物学専攻 小山 紗季

P086 [アイソトープ部門]

明所高温下で誘導されるステート 2 が PSII を高温障害から保護する

農学研究科 博士後期課程 生命機能科学専攻 丸谷 曜子

P087 [アイソトープ部門]

植物におけるピペコリン酸合成に関わるアミノ基転移酵素の機能解析

農学研究科 博士前期課程 生命機能科学専攻 松田 達也

P088 [アイソトープ部門]

植物の傷害応答に関わるヘキサナルイソメラーゼの同定と機能解析

農学研究科 博士後期課程 生命機能科学専攻 國嶋 幹子

P089 [アイソトープ、極低温部門]

スクレオチド除去修復における DNA 損傷認識機構の解析

理学研究科 博士前期課程 生物学専攻 大西 優貴

P090 [アイソトープ部門]

魚類シトクロム P450 の機能解析

農学研究科 博士前期課程 生命機能科学専攻

和泉 智保

P091 [アイソトープ部門]

ククミシン遺伝子の果実特異的発現機構

農学研究科 博士前期課程 生命機能科学専攻

岡田 香

P092 [極低温部門]

DNA 修復とエピゲノム制御に関わるチミン DNA グリコシラーゼの機能制御

理学研究科 博士後期課程 生物学専攻

中村 知史

P093 [アイソトープ部門]

光合成器官で発現しない Rubisco 小サブユニットの機能解析

農学研究科 博士後期課程 資源生命科学専攻

森田 耕一

## がん遺伝子導入膵臓幹/前駆細胞は癌幹細胞の表現型を示す

保健学研究科 博士前期課程 保健学専攻

西山嵩晃、井瀬悠希、堀 裕一

【背景・目的】膵臓癌は集学的治療にも関わらず、癌死亡率の第五位に位置しており、その予後が改善されたとは言えない。近年、癌組織の中に存在する希少な細胞集団が癌幹細胞と呼称され、自己複製能を持ち不均一な腫瘍組織を形成できる細胞として定義されている。癌幹細胞は、自身の持つ、治療抵抗性やがんの再発に関わるという特徴から、次世代の抗がん剤のターゲットとして注目されているが、その存在や由来も含め不明な点も多い。そこで我々は、癌幹細胞の起源が組織幹細胞にあるという仮説を立てた。【方法】胎生期のマウスから分離した膵臓幹/前駆細胞にレトロウイルスを用いて、GFP・変異型 p53・Cdk4・変異型 KRAS 遺伝子を導入した。さらに、*in vitro* と *in vivo* における表現型を解析した。【結果】遺伝子導入細胞は、幹細胞に由来することを示すマーカーを発現しており、癌幹細胞の定義である上記の二つの能力を併せ持つことが分かった。また、マウス生体内での腫瘍形成・転移・抗がん剤への反応など様々な点で、ヒト膵臓癌によく似た表現型を示した。【結論】我々は遺伝子導入細胞を樹立し、その細胞がヒト膵臓癌に様々な点で似ていることがわかった。また、これらの結果は癌幹細胞の起源が組織幹細胞もしくは組織前駆細胞にある可能性を示唆する。我々はこの細胞株を用いて、膵臓癌のニッチや転移について研究を進めていく。

## 三置換ベンゼンを配位子とする サンドイッチ型ルテニウム錯体系イオン液体の開発

理学研究科 博士前期課程 化学専攻

上田嵩大、持田智行

イオン液体とは、融点が 100 °C 以下の塩であり、難燃性、難揮発性、高イオン伝導性などの特徴を有することから、電解液や反応溶媒としての応用が期待されている。当研究室では、金属を含むイオン液体を開発してきた。これらは金属錯体由来の特徴を持つ機能性液体となる。本研究では[CpRu(arene)]<sup>+</sup>錯体をカチオンとするイオン液体の合成を行った (Fig. 1)。arene 配位子として 1,2,3-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(OC<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>)<sub>3</sub> および 1,3,5-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(OC<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>)<sub>3</sub> を、アニオンとして PF<sub>6</sub> および FSA ((FSO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N) を用いた塩の熱物性および結晶構造を検討した。

合成した塩は全てイオン液体だった。カチオンのアルコキシ鎖を伸長すると、融点が一度降下し、その後上昇した。PF<sub>6</sub> 塩では[1]X の方が低融点であったが、FSA 塩では[1]X と[2]X の融点は同程度であった。[1]PF<sub>6</sub> は結晶中でカチオンのアルコキシ鎖が分子内、分子間に平行に配置し、層状構造を形成していた。[2]X においても層状構造が形成されていることが粉末 X 線回折測定から分かった。

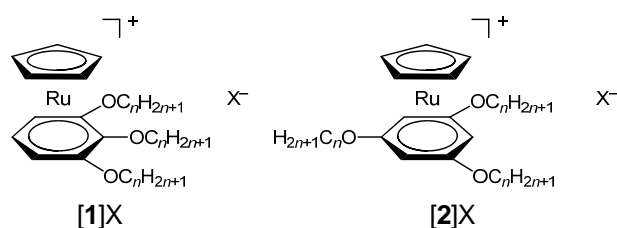


Fig. 1. 合成した塩の構造式 ( $n = 6, 12, 18, X = \text{PF}_6, \text{FSA}$ )

## 溶媒検知能を有する金属錯体含有ナフィオン膜の開発

理学研究科 博士前期課程 化学専攻

細川仁、持田智行

近年、ソルバトクロミック物質やフォトニック物質を利用した溶媒認識フィルムが開発され、注目を浴びている。本研究では、イオン交換ポリマーの一種であるナフィオン膜を用いて、溶媒認識フィルムを合成した。ナフィオンは側鎖にスルホ基を有し、膜内のプロトンのカチオン性分子に交換できる特性を持つ (Fig. 1)。

ここでは、ナフィオン膜中に溶媒に応じて色変化を示すカチオン性ニッケル錯体を固定化した。得られたフィルムは赤色であったが、水、アセトン、エタノール、メタノール等の各種溶媒に浸漬すると、溶媒の種類に応じて色変化を示した。フィルムの色は、溶媒の配位能の増加に従い、褐色から青緑色へと変化した。これは溶媒分子が金属に配位して、平面四配位から八面体六配位へと配位構造が変化していることに基づいている (Fig. 2)。溶媒応答性は、錯体の電子状態および立体障害の違いを反映して変化した。

以上のように、本研究では溶媒や熱に応じて色変化を示すフィルムを開発した。これらは取扱いが簡便で、繰り返し使用も可能であるため、今後様々な応用が期待される。

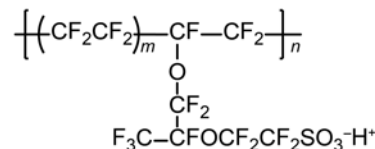


Fig. 1. ナフィオンの構造式

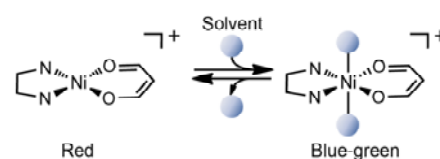


Fig. 2. 配位構造変化の模式図

## ハロゲン結合を持つスピנקロスオーバー伝導体の特異な構造転移

理学研究科 博士前期課程 化学専攻

神戸大院理<sup>1</sup>、神戸大研究基盤セ<sup>2</sup>、神戸大分子フォト<sup>3</sup>

袋井克平<sup>1</sup>、高橋一志<sup>1</sup>、櫻井敬博<sup>2</sup>、太田仁<sup>3</sup>

スピנקロスオーバー (SCO)カチオンと磁性アニオン間にハロゲン結合を導入した $[\text{Fe}(\text{Iqsal})_2][\text{Ni}(\text{dmit})_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**1**)が、SCO とスピンシングレット形成を協同的に起こすことをこれまでに報告した [1]。本研究では、**1** を電解酸化することで得られた部分酸化塩 **2** の構造と物性について検討した。磁化測定から **2** は、なだらかな SCO を示し、室温での構造解析から組成はカチオンとアニオンの比が 1 : 4 であり、カチオンとアニオン間にハロゲン結合が存在していた。**2** の抵抗率測定の結果 (図 2)、110–130 K にかけて温度ヒステリシスが観測された。100 K と 130 K での構造解析を行ったところ、 $\text{Ni}(\text{dmit})_2$  分子間の Ni–Ni 間距離が 3.81 Å (130 K) から 3.03 Å (100 K) へと変化し、Ni–Ni 間に結合を形成していることが分かった (図 2)。この構造転移のメカニズムについて報告する。

[1] K. Fukuroi, K. Takahashi *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 1983.

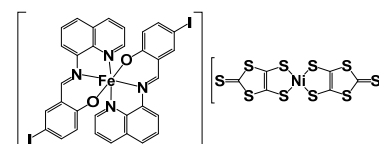


図 1.  $[\text{Fe}(\text{Iqsal})_2]$  と  $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$  の分子構造

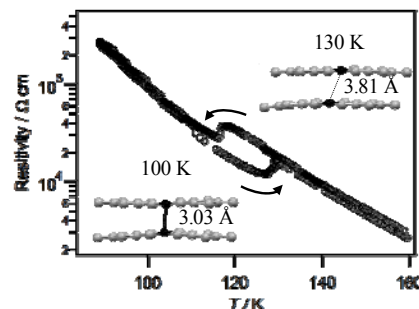


図 2. **2** の抵抗率の温度依存性  
 $\text{Ni}(\text{dmit})_2$  の構造変化

## 原始紅藻 *Cyanidioschyzon merolae* のエネルギー移動の培養光質依存性

理学研究科 博士前期課程 化学専攻<sup>1</sup>、神戸大院・工<sup>2</sup>、JST-CREST<sup>3</sup>、神戸大・分子フォト<sup>4</sup>  
植野嘉文<sup>1</sup>、藍川晋平<sup>2,3</sup>、近藤昭彦<sup>2,3</sup>、秋本誠志<sup>1,3,4</sup>

酸素発生型光合成生物は、チラコイド膜に 2 種類の光化学系 (PSI と PSII) を持ち、さらに、光合成生物の種類によって、固有の光捕集アンテナを持つ。例えば、紅藻は PSI に集光性クロロフィルタンパク質複合体 I (LHCI)、PSII にフィコビリソーム (PBS) を持つ (図 1)。PSI と PSII がバランス良く駆動したとき、酸素発生型光合成生物は、最大効率で光合成を行うことができる。しかし、生育環境における光条件は常に変化し、PSI と PSII の間の励起バランスが崩される。そのため、アンテナと光化学系の間などのエネルギー移動を変化させることが知られている。

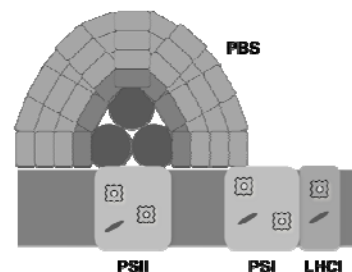


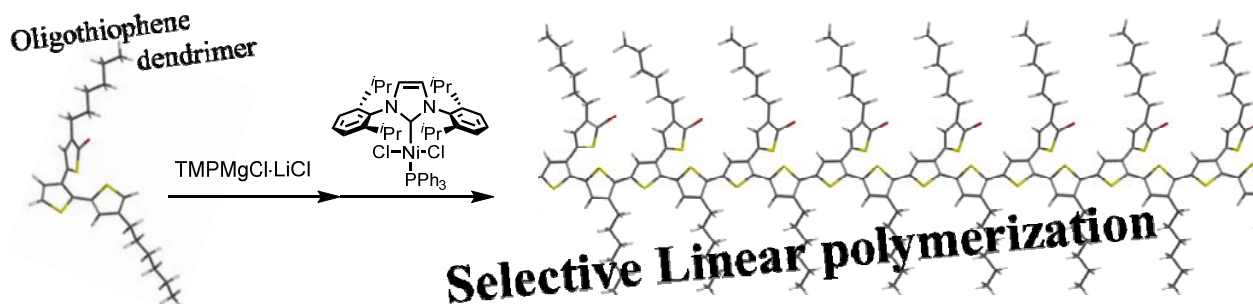
図 1 一般的な紅藻のチラコイド膜の模式図

今回、サンプルとして用いた原始紅藻 *Cyanidioschyzon merolae* は、(1) 酸性温泉という極限環境に生育できる。(2) 紅藻に分類されるが、色素組成がシアノバクテリアと似ているという特徴を持つ。本研究では、*Cyanidioschyzon merolae* を様々な光 (白、青、緑、黄、赤) で培養し、時間分解蛍光分光法を用いて、エネルギー移動における培養光質依存性を検討した。白色光で培養された細胞と比較すると、黄色光で培養された細胞では、PBS と PSI の間のエネルギー移動の寄与が増加し、赤色光で培養された細胞では、PSII と PSI の間のエネルギー移動の寄与が増加することが分かった。

## チオフェン dendrimer をモノマーとして用いる直鎖状高分子の合成

工学研究科 博士前期課程 応用化学専攻  
村上航平、森 敦紀

ポリチオフェンに代表される  $\pi$  共役系が拡張したヘテロ芳香族化合物は、有機 TFT や有機 LED などの電子材料に用いられる素材として注目されている。当研究室では以前、ニッケル触媒を用いた C-H カップリングによるチオフェン dendrimer の効率的な合成を報告している。そこで、本研究では得られたチオフェン dendrimer をモノマーとした新規ポリチオフェンの合成を行った。その結果、反応時間 2 時間で数平均分子量 44000、PDI 1.3 のポリチオフェンが得られ、この得られたポリマーは MALDI、NMR 解析より、チオフェン dendrimer が直鎖状につながった構造を有していることが判明した。

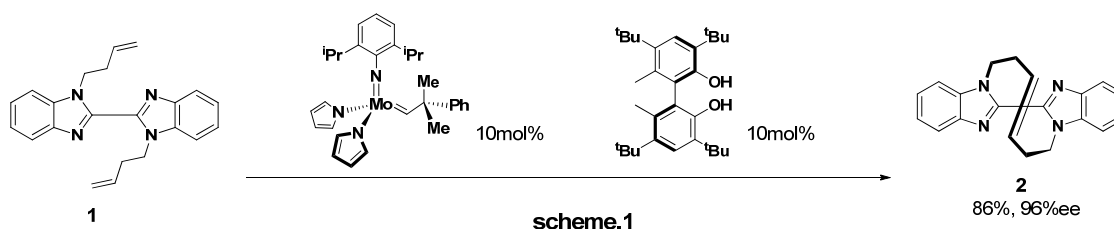


## つる巻き状分子不斉の創出 不斉閉環メタセシス反応によるエナンチオ選択的合成

工学研究科 博士前期課程 応用化学専攻

岡山陽一，森敦紀

不斉炭素を有していないがキラリティーを有する分子不斉化合物は、その特異的な構造と性質から注目を集めている。新規な分子不斉化合物の合成及びその性質の解明は非常に有意義な研究課題といえる。一方、当研究室では末端二重結合を有するビスベンゾイミダゾールに対し、ルテニウム触媒を用いた閉環メタセシス反応により新規軸性不斉化合物の合成を達成した。今回、不斉モリブデン触媒を用い、この新規軸性不斉化合物の不斉合成を試みた (scheme.1)。化合物 1 に対し、Mo 触媒前駆体 10mol% 及びキラルジオール配位子 10mol% の存在下、室温で反応を行ったところ、転化率 86%、不斉収率 96%*ee* という高い選択性での不斉合成を達成した。

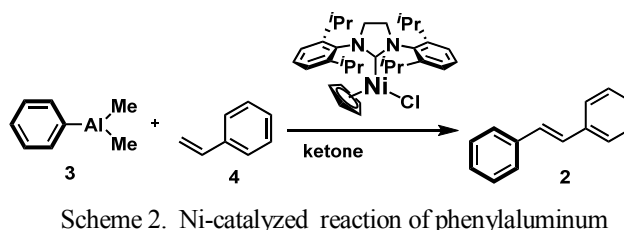
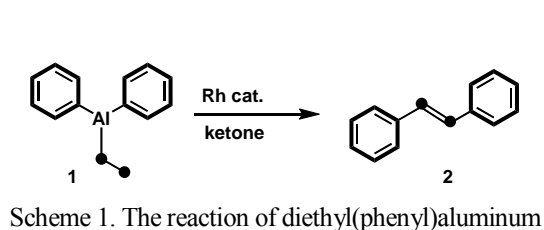


## 有機アルミニウム反応剤を用いた溝呂木-Heck 型付加脱離反応

工学研究科 博士前期課程 応用化学専攻

伊丹一起、田中将太、砂原一潤、立田 豪、森 敦紀

芳香環と炭素-炭素二重結合が結合した化合物は、 $\pi$  共役系が拡張した有機材料への応用が期待されている。そのような化合物を合成する有用な方法として、溝呂木-Heck 反応が知られている。当研究室では、最近、ロジウム触媒を用いてアリールアルミニウムとビニルアレーンを、ケトン添加剤として用いて反応させると、スチルベン誘導体を良好な収率で与える新規な溝呂木-Heck 型の付加脱離反応が進行することを報告した。今回は、ジフェニルエチルアルミニウム **1** とロジウム触媒を混合するだけで、有機アルミニウムのエチル基が炭素-炭素二重結合として取り込まれ、スチルベン **2** が得られることを述べる (Scheme 1)。また、アリールアルミニウム **3** とビニルアレーン **4** の反応がニッケル触媒を用いても進行し、スチルベン **2** が得られることがわかった (Scheme 2)。





## 磁性アニオンを含有した鉄(II)錯体の構造と磁気物性

理学研究科 博士前期課程 化学専攻

神戸大院理<sup>1</sup>、神戸大研究基盤セ<sup>2</sup>、神戸大分子フォト<sup>3</sup>、慶応大理工<sup>4</sup>

○岡井 光信<sup>1</sup>、高橋 一志<sup>1</sup>、櫻井 敬博<sup>2</sup>、太田 仁<sup>3</sup>、山本 崇史<sup>4</sup>、栄長 泰明<sup>4</sup>

スピנקロスオーバー (SCO) 錯体は温度、光、圧力などの外場により高スピン状態と低スピン状態の間を可逆的に変化する錯体であり、分子スイッチや記憶メモリへの応用が期待されている。我々は SCO による固体物性の制御を目的として、鉄(III)SCO カチオンに磁性アニオンを組み合わせた SCO 磁性体 [1]を開発してきた。本研究では常磁性状態 ( $S = 2$ )と反磁性状態 ( $S = 0$ )の間を変化する鉄(II)錯体に着目し、配位子にチアゾールを含む鉄錯体と磁性アニオンを組み合わせた複合錯体 **1**を設計、合成した (図 1)。得られた錯体はおよそ 250 K から 400 K で緩やかな SCO を示し、カチオン-アニオン間の硫黄原子間相互作用により低温まで磁性アニオンが常磁性を保つことが明らかとなった (図 2)。また、5 K で 532 nm の光を照射したところ、磁化の増大が見られ、光誘起スピン状態転移 (LIESST)を示すことが明らかとなった。構造と磁気物性の詳細について報告する。

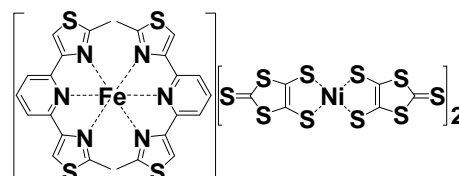


図 1. 錯体 **1** の構造式

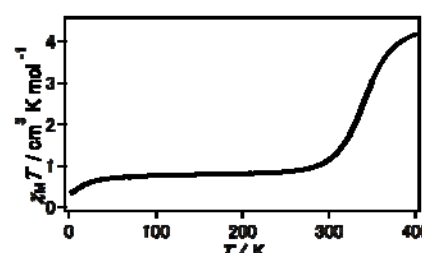


図 2. 錯体 **1** の  $\chi_M T$ - $T$  プロット

[1] K. Fukuroi, K. Takahashi *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 1983.

## 炭素ナノ材料を溶媒中へ分散可能な重合性界面活性剤の開発

工学研究科 博士前期課程 応用化学専攻

舟崎裕一、本庄崇文、丸山達生

Carbon nanotube (CNTs)や graphene といった炭素ナノ材料は、その優れた物性から新素材として注目を集めているが、表面の強い疎水性などの作用により、水などの溶媒中で凝集してしまうことが応用に向けて大きな問題となっている。そこで、炭素ナノ材料本来の物性を維持したまま溶媒中に分散させる方法として界面活性剤を物理吸着させて表面を親水化する方法が用いられている。しかしながら、従来の界面活性剤は炭素ナノ材料表面から容易に脱着してしまう可能性がある。そこで本研究では、界面活性剤の脱着を防止するために材料表面上で界面活性剤同士を重合し、固定化する方法を提案する。ここでは、界面活性剤分子の疎水部と親水部の間に重合性官能基を導入し、材料表面上で、界面活性剤同士が重合するようデザインした (Fig. 1)。合成した重合性界面活性剤を用いて各種溶媒中への炭素ナノ材料分散試験を行い、目視観察により判断したところ、CNTs および graphene をそれぞれ水中に分散させることに成功した (Fig. 2)。この分散液に架橋剤および開始剤を添加して炭素ナノ材料の分散状態を維持したまま重合反応を行い、吸光度測定などにより評価を行ったので報告する。

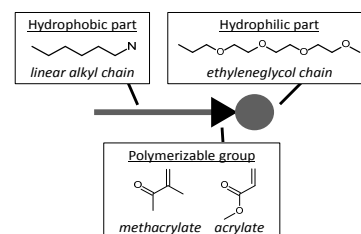


Fig. 1 Structure of polymerizable surfactant.

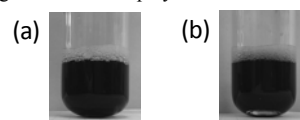


Fig. 2 Dispersion of (a) CNTs and (b) graphene in distilled water with polymerizable surfactant

P011

【極低温部門】

## 消化管付属リンパ組織、パイエル板の上皮における Toll-like receptor-2、-4 および-9 の発現に関する免疫組織化学的研究

農学研究科 博士前期課程 資源生命科学専攻

湯浅秀人、万谷洋平、横山俊史、星 信彦、北川 浩

【背景と目的】人や動物の消化管粘膜に付属するリンパ組織の一つである小腸のパイエル板では、腸管内腔の食物由来の抗原や常在細菌等に関する情報を濾胞被蓋上皮（FAE）中の M 細胞が取り込み、これによって粘膜免疫応答とともにアレルギー等の不要な免疫応答を防ぐ経口免疫寛容が誘導される。これらの応答や寛容の成立には正常な常在細菌の存在が不可欠とされるが、FAE による常在細菌に対する認識機構についてはほとんど明らかにされていない。そこで細菌の構成成分を認識する受容体である Toll-like receptor (TLR) -2、-4 および-9 に着目し、ラット回腸パイエル板の FAE を含むすべての上皮でのこれらの TLR の発現を調べることを目的とした。【材料と方法】Wistar 系ラットのパイエル板をパラホルムアルデヒド固定液で固定した後、液体窒素で凍結して凍結切片を作製し、抗 TLR-2、-4 および-9 抗体を用いた酵素抗体間接法をおこなって光学顕微鏡下で観察した。【結果および結論】パイエル板のリンパ組織周囲の腸絨毛の上皮の表面は TLR-2 陽性であったが、FAE に面する腸絨毛の上皮は一般の腸絨毛に比べて陽性強度が低かった。一方、FAE 中の微絨毛円柱上皮細胞の多くが TLR 陰性であったが、TLR-2、-4 ないし-9 陽性の M 細胞が FAE の中部から基部にかけて広く散在した。これらの所見から、パイエル板の FAE とそれに隣接する腸絨毛に囲まれた間隙に面する微絨毛円柱上皮細胞は一般の腸絨毛間隙よりも細菌成分に対する認識能が低い、FAE 中の M 細胞は多種の細菌構成成分を認識できることが明らかになり、腸内の常在細菌に対する制御機構の一端を解明することができた。

P012

【機器分析部門】

## Polarization-sensitive second harmonic generation microscopy of $\alpha$ -quartz like $\text{GeO}_2$ ( $\alpha$ - $\text{GeO}_2$ ) polycrystals

*Ibuki Kawamura, Kenji Imakita, Akihiro Kitao, and Minoru Fujii**Department of electrical and electronic engineering, Faculty of engineering*

It is well known that  $\text{GeO}_2$  exists in three main crystallographic phases at ambient temperatures, i.e., an  $\alpha$ -quartz like structure, a rutile like structure, and an amorphous glassy state. The physicochemical and optoelectronic properties strongly depend on the polymorphs. However, characterization of polycrystalline  $\text{GeO}_2$  thin films is not straightforward. For example, orientation of  $\alpha$ - $\text{GeO}_2$  crystalline grains in polycrystalline films has not been studied. In this research, we demonstrate that second-harmonic generation (SHG) mapping microscopy is a very useful technique to investigate orientation of  $\alpha$ - $\text{GeO}_2$  microcrystals in polycrystalline films. In this work, the test samples are  $\text{GeO}_2$  films prepared by sputtering a Ge target in a mixed  $\text{O}_2/\text{Ar}$  atmosphere followed by annealing at 1000 °C. Formation of  $\alpha$ - $\text{GeO}_2$  crystals is confirmed by XRD and XPS measurements. The SHG mapping microscopy reveals that the SHG intensity depends strongly on the measurement points and the films consist of domains with about several hundred micrometers. The each domain shows significantly different polarization dependence of SHG, indicating that the each domain possesses microcrystals with identical crystalline orientation. The orientation of the each domain can be quantitatively determined by analyzing polarization dependence of SHG.

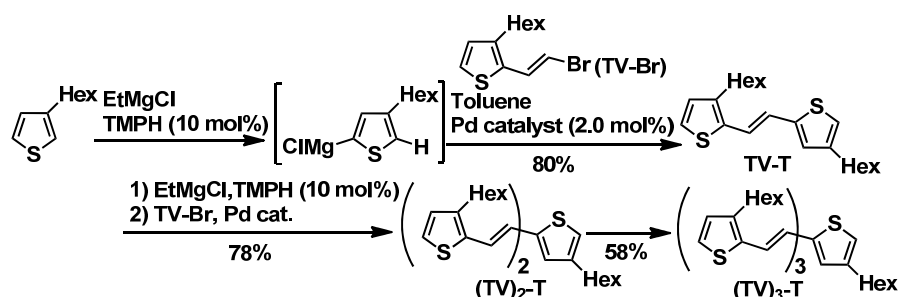
## Head-to-tail 型チエニレンビニレンオリゴマーの精密合成

工学研究科 博士前期課程 応用化学専攻

福井 祐太, 森 敦紀

近年、導電性の電子材料として、チオフェン系のオリゴマーが注目されている。特に構造が頭尾型 (head-to-tail) に制御されたオリゴマーは、電子材料として非常に興味深い特性を示すため、構造が明確に制御できる簡便な合成法の開発が望まれている。本研究では、head-to-tail 型に制御されたチエニレンビニレンオリゴマーの簡便な合成法を確立した。

3-ヘキシルチオフェンにグリニャール反応剤と触媒量のアミンを加え、3-ヘキシルチオフェンの5位 C-H 結合を位置選択的に脱プロトン化を行った。続いてβ位にチオフェン環が置換した臭化ビニル(TV-Br)とパラジウム触媒を加えるとクロスカップリングによって、TV-T が得られた。さらに、同様の方法で TV-Br を TV-T と反応させることにより、3位にヘキシル基をもったチエニレンビニレンオリゴマーである(TV)<sub>2</sub>-T が合成でき、この操作を繰り返すことで、(TV)<sub>3</sub>-T が得られた。いずれも head-to-tail 型に制御されたオリゴマーが良好な収率で得られた。



## マルチフェロイック物質 YCrO<sub>3</sub> の強磁場 ESR 測定

池田将平<sup>A</sup>, 原茂生<sup>B</sup>, 櫻井敬博<sup>B</sup>, 大久保晋<sup>C</sup>, 太田仁<sup>C</sup>, 桜井裕也<sup>D</sup>

<sup>A</sup>神戸大学大学院理学研究科, <sup>B</sup>神戸大学研究基盤センター,

<sup>C</sup>神戸大学分子フォトサイエンス研究センター, <sup>D</sup>物質・材料研究機構

ペロブスカイト構造を持つ物質は、様々な興味深い物理的現象を示す物質として、近年注目を集めている。例えば TbMnO<sub>3</sub> は 27K で強磁性転移と強誘電性転移を同時に引き起こすマルチフェロイック物質として知られている [1]。そこで我々は同じペロブスカイト構造を持つ YCrO<sub>3</sub> に注目した。

この系は磁性イオン Cr<sup>3+</sup> (3d<sup>3</sup>, S=3/2) が、6つの酸素イオンに八面体配位され、ペロブスカイト構造を形成している。誘電率測定と磁化率測定より、470K で強誘電性転移し、140K で弱強磁性を伴った反強磁性転移すると報告されている [2]。しかし、その基底状態の磁性はいまだ明らかになっていない。

そこで、磁気異性を調べる目的で、周波数帯を 40-720GHz、測定温度範囲は 1.9-265K、そして非破壊型パルスマグネットを用いて最大 35T の強磁場 ESR 測定を行った。1.9K 下での ESR スペクトルでは、大きなゼロ磁場ギャップを持つ粉末パターンの反強磁性共鳴の観測に成功した。詳細は当日報告する。

### 参考文献

[1] T. Kimura, Nature **426**, 55-58 (2003)

[2] C. R. Serrao, Phys. Rev. B, **72**, 220101(R), (2005).

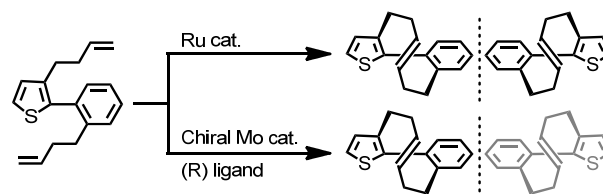
## つる巻き状分子不斉の創出 チオフェン誘導体の合成と反応

工学研究科 博士前期課程 応用化学専攻

豊森佑夏、森 敦紀

分子内に不斉炭素を持たずともキラリティーを有する分子不斉化合物は、特異的な構造と性質を有することが知られている。特に、新規な分子不斉化合物の合成は重要な研究テーマの一つである。一方、当研究室では、ビスベンゾイミダゾール誘導体及びビチオフェン誘導体において軸性不斉を有する化合物の合成に成功している。しかし、これらはすべて対称型ビアリールであり、異なる（ヘテロ）芳香族による非対称な軸性不斉ビアリール化合物の合成は達成されていない。本研究では、チオフェン環とベンゼン環からなる非対称型（ヘテロ）ビアリールでの軸性不斉発現を目指した。

末端二重結合を有するチオフェン骨格を持つビアリール誘導体に対し閉環メタセシス反応を行ったところ軸性不斉を有する大環状オレフィンが E 選択的に得られた。この化合物に対してキラルカラムを用いた HPLC 分析を行い、ビアリール骨格のねじれ



に基づくエナンチオマー対に分離可能であることを確認した。また、キラル配位子を持つモリブデン錯体を触媒とした閉環メタセシス反応を行い、一方のエナンチオマーが優先して得られた。

反強磁性体  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  における高速格子ダイナミクスと電気磁気効果

理学研究科 博士前期課程 物理学専攻

西本友久、新海貴大、守安毅、河本敏郎

$\text{Cr}_2\text{O}_3$  はネール温度  $T_N=307\text{K}$  をもつ反強磁性体であり、室温で電気磁気効果を示す珍しい例でもある。50 年以上前に発見されたものであるが、最近改めて  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の電気磁気効果が興味をもたれている。電気磁気効果とは、電場によって磁化が誘起されたり、磁場によって電気分極が誘起される現象のことである。

超短光パルスレーザーと偏光分光法を用いて、反強磁性体である酸化クロム  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  単結晶における格子の高速ダイナミクスと電気磁気効果について観測を行った。直線偏光のポンプ光で生成された格子歪みによる複屈折をプローブ光で検出し、格子歪みの緩和速度の温度変化を観測した結果、ナノ秒・サブナノ秒領域の減衰成分は、温度の上昇とともにネール温度に向かって緩和速度が発散する振る舞いが観測された。

また、284K で磁場を加えた場合と磁場を切った場合との信号に差が出ており、格子歪みの緩和曲線に変化が生じたことになる。これは磁場と電場の両方を加えることで電気磁気効果が表れ、磁場の影響で格子歪みに変化が起きたことを意味している。

これらの実験結果は、格子の揺らぎがスピンの揺らぎと連結していることを示しており、電気磁気効果を示す物質特有の現象と考えられる。

## S=1/2 NaCuMoO<sub>4</sub>OH の強磁場 ESR 測定

理学研究科 博士前期課程 物理学専攻

神戸大研究基盤セ<sup>A</sup>、神戸大フォトセ<sup>B</sup>、東大物性研<sup>C</sup>、名大院理<sup>D</sup>

北原遥子、原茂生<sup>A</sup>、櫻井敬博<sup>A</sup>、大久保晋<sup>B</sup>、太田仁<sup>B</sup>、那波和宏<sup>C</sup>、岡本佳比古<sup>D</sup>、廣井善二<sup>C</sup>

強磁性的な相互作用で連なる一次元の磁性体であっても、次最近接に反強磁性的な相互作用が働くと、長距離秩序の形成を妨げるフラストレーションが生じる。特に S=1/2 の場合にはスピネマチック状態という新規な量子状態の発現が理論的に予測されている。本研究ではミクロな観点から磁性を調べるために S=1/2 擬一次元フラストレート磁性体の候補物質である NaCuMoO<sub>4</sub>(OH) の強磁場 ESR 実験を行った。

この物質の磁性イオン Cu<sup>2+</sup> は図 2 のように b 軸方向に一次元鎖を形成する。Weiss 温度は約 -5K なので、反強磁性的な相互作用が優勢である。微結晶試料を用いて T=173K での周波数依存性を調べたところ等方的な単一のスペクトルが観測された。また 4K 以下の低温においてスペクトルにそれまでと異なる変化が生じていることが観測された。詳しくは発表で報告する。

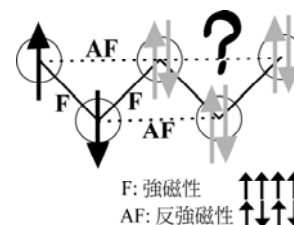


図 1 フラストレーションの概念図

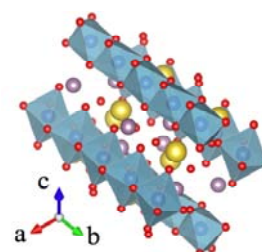


図 2 NaCuMoO<sub>4</sub>(OH) の結晶構造

## カンチレバーを用いた高周波 ESR 測定法の生体試料への応用

理学研究科 博士前期課程 物理学専攻,<sup>A</sup>神戸大院理,<sup>B</sup>神戸大分子フォトセ

岡本翔<sup>A</sup>、大道英二<sup>A</sup>、太田仁<sup>B</sup>

我々のグループはカンチレバーを用いた高周波・強磁場領域における電子スピン共鳴(ESR)測定法の開発を行っている。高周波 ESR には、高い g 値分解能や線幅の広い ESR 信号の観測など多くの利点がある。そのため高周波 ESR 測定からよりミクロスコピックにスピン系の性質を見ることが出来る。一方で、スピン濃度が薄い生体試料では大量の試料を必要とするため、従来の透過法による方法では生体試料の高周波 ESR 測定を行うことは困難である。このような課題に対し、我々はカンチレバーを用いることで、微量の溶液生体試料に対して高分解能 ESR 測定を可能にする新しい測定手法の開発に着手した。カンチレバーを用いた ESR 測定法 [1-3] では、これまでに 370 GHz までの高周波領域において  $\mu\text{g}$  オーダーの試料の ESR 測定に成功しており、 $10^9$  spins/Gauss 程度という高いスピン感度が得られている。すでに乾燥粉末ミオグロビンを用いた予備的な測定では、80 GHz において信号検出に成功しており、溶液試料に対しても十分な感度が得られるものと考えている。本講演では、カンチレバーを用いた溶液生体試料の ESR 測定に向けた、最近の我々の取り組みについて報告する。

[1] E. Ohmichi *et al.*, Rev. Sci. Instrum. **2008**, 79, 103903/1-7.

[2] E. Ohmichi *et al.*, Rev. Sci. Instrum. **2009**, 80, 013904/1-6.

[3] E. Ohmichi *et al.*, J. Mag. Res. **2013**, 227, 9-13.

## シリコンにおける光誘起格子ダイナミクス

理学研究科 博士前期課程 物理学専攻  
南部正裕、中川智裕、守安毅、河本敏郎

単結晶のシリコンにおいて、反射光のポンプ・プローブ法を用いた複屈折測定を行い、光誘起アモルファス化現象を観測する実験を行った。シリコンは 1.12 eV のバンドギャップを持つ半導体であり、その結晶構造は常温常圧でダイヤモンド構造を持つ。電子工学分野においては半導体部品として重要視され、高純度の精製技術が用いられている。また近年、シリコンにおける高密度に光励起された電子正孔系の研究が進んでおり、強度の高い励起光が用いられているが、さらに励起光の強度を上げていくと結晶構造が変化し、アモルファス化を引き起こす。

本研究では、光誘起複屈折信号の振幅のポンプパルスエネルギー依存性を調べた。光誘起格子歪み信号はナノ秒領域の緩和時間をもち、その振幅はポンプパルスエネルギーに対してしきい値をもつような振る舞いを示した。しきい値以上の強度を持つポンプ光の照射面に小さな傷が残ることから、観測された現象がアモルファス化であることが示唆される。また、ポンプ光偏光面の角度依存性を調べた。ポンプ光の入射方向が、[100]方向では 90 度周期、[111]方向では 60 度周期の変化が見られた。この結果は原子間の結晶軸方向と矛盾せず、観測された現象が電場による寄与をもつことが示唆される。

## URhGe の NMR スペクトルの測定

理学研究科 博士前期課程 物理学専攻  
福本健太、小手川恒、藤秀樹

URhGe はキュリー温度 9.5 K の遍歴強磁性体である。また、常圧、0.25 K で超伝導状態を示す。[1] 超伝導状態は一般的に磁場をかけると破壊されてしまうが、この物質ではある特定の方向（結晶の  $b$  軸方向）に磁場をかけると一度超伝導状態は破壊された後、磁場を上げていくと再び超伝導状態になる。[2] URhGe は高磁場下で超伝導状態を保つことのできる興味深い物質である。

URhGe のキュリー温度は磁場を  $b$  軸方向にかけると、9.5 K から 0 K まで下がることがわかっている。低磁場では磁気転移は 2 次相転移であるが、高磁場では 1 次相転移になると指摘されている。今回、その相転移の詳細と磁場誘起超伝導の関連を NMR スペクトルから議論したいと考えている。

[1] D. Aoki *et al.*; Nature **413**, 613 (2001).

[2] F. Lévy *et al.*; Science **309**, 1343 (2005).

## シリコンナノ結晶塗布薄膜の形成と評価

工学研究科 博士前期課程 電気電子工学専攻

佐々木 誠仁、杉本 泰、加納 伸也、今北 健二、藤井 稔

半導体ナノ結晶が溶液中に分散したコロイド溶液の塗布によるナノ結晶薄膜の形成と、その薄膜トランジスタや太陽電池への応用に関する研究が活発に行われている。塗布法により、平坦かつ高密度な薄膜を形成するためには、溶液中でのナノ結晶の凝集を完全に抑制することが重要である。一般に凝集の抑制は、ナノ結晶表面を比較的長い有機分子で修飾することによりなされる。しかしながら、表面修飾分子は塗布薄膜の電気伝導特性を著しく劣化させることが問題となっている。我々のグループでは、シリコン(Si)ナノ結晶の表面に、高濃度にホウ素(B)とリン(P)をドーピングしたシェルを形成するという方法で、有機分子による表面修飾無しで高い極性溶媒分散性を有する Si ナノ結晶の開発に成功した。

本研究は、この全無機 Si ナノ結晶コロイドの塗布による Si ナノ結晶薄膜形成技術の開発と、電気伝導特性の評価を目的とする。

図 1. はスピコーティング法により作製した Si ナノ結晶塗布薄膜である。厚さは約 800 nm でマイクロオーダーの範囲において薄膜のひび割れや顕著な凹凸は見られない。今回はこちらの薄膜の電気特性について議論する。

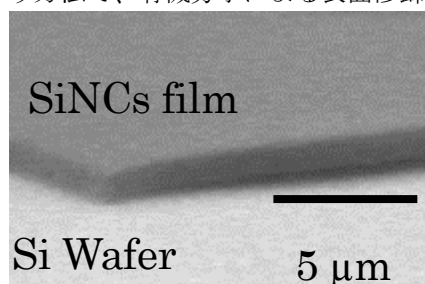


図 1. Si ナノ結晶薄膜の SEM 像

[1]H. Sugimoto, *et al.* J. Phys. Chem.C.117 (2013)6807.

## 圧力下サイクロトロン共鳴装置の開発とディラック電子系への応用

理学研究科 博士前期課程 物理学専攻

神戸大研究基盤セ<sup>A</sup>, 神戸大分子フォトセ<sup>B</sup>, 理研<sup>C</sup>, 東大物性研<sup>D</sup>松井亮輔, 櫻井敬博<sup>A</sup>, 大久保晋<sup>B</sup>, 太田仁<sup>B</sup>, 加藤礼三<sup>C</sup>, 須田理行<sup>C</sup>, 松林和幸<sup>D</sup>, 上床美也<sup>D</sup>

本研究では電磁波透過型の圧力下サイクロトロン共鳴 (CR) 測定装置の開発をするとともに、擬 2 次元有機導体 $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>の CR 測定を行うことを目的とする。 $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>は 1.5 GPa 以上の静水圧下でディラック電子状態を形成すると考えられている[1]。ディラック電子系特有のランダウ準位の磁場依存性 ( $v \propto B^{1/2}$ ) は CR 測定により観測可能で、もし観測されれば本系がディラック電子系であることの直接的な証拠となる。

圧力下CR測定装置には電磁波透過型の圧力セルを用いる。この圧力セルの全ての内部部品は、電磁波に対してある程度の透過度を有するZrO<sub>2</sub>系セラミクスにより出来ている。しかしZrO<sub>2</sub>系セラミクスが400 GHz以上の高周波数電磁波に対して十分な透過度を持たないため、周波数領域が限定されるという問題があった。今回我々は、種々のセラミクスの透過度を測定し、内部部品の最適化を行った。透過度としてはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系セラミクスが極めて良好であったが、同セラミクスはZrO<sub>2</sub>系のそれと比較して靱性が半分程度しかない。そこで耐荷重性が必要なバックアップにはZrO<sub>2</sub>系セラミクスを、それほど耐荷重性が必要でないピストンにはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系セラミクスを用いることで、適度な透過度と1.5 GPa程度の圧力を得ることができた。

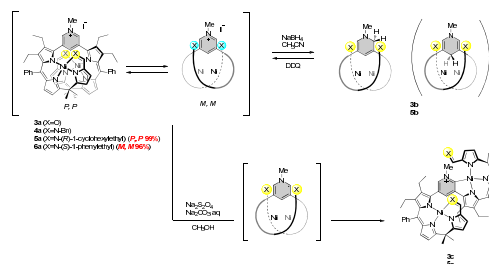
[1] S. Katayama *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **75** (2006) 054705.

## レドックス活性らせん型オリゴピロール複核金属錯体の開発

理学研究科 博士前期課程 化学専攻

齋藤大貴、瀬恒潤一郎

らせん型金属錯体は不斉触媒、不斉認識等への応用が考えられるため、その不斉制御や機能に関する研究が盛んに行われている。ピリジンをスペーサーに有するヘキサピロール複核金属錯体はらせん構造をとり、末端アルデヒド基を光学活性アミンによりイミン化する事でらせんの向きを完全に制御できる。更に、ピリジン窒素部位はメチル化する事でレドックス活性を示し、 $\text{NaBH}_4$ で還元するとピリジンの $\alpha$ 位がHで還元された1,2-ジヒドロピリジン体を得られた。一方、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ を用いるとピリジン $\alpha$ 位炭素が金属と結合した有機金属化合物を得られた。



Scheme 1. Synthesis of dinickel(II) oligopyrrole analogues.

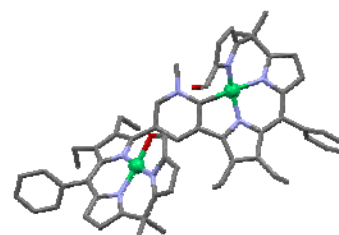


Figure 1. X-ray structure of 3c.

単結晶  $\text{LaPt}_2\text{Si}_2$  の NMR による研究

理学研究科 博士前期課程 物理学専攻

神大院理、九大院理 A、新潟大院理 B

青山泰介、松野治貴、久保徹郎、小手川恒、籾秀樹、

光田暁弘 A、永野雄太郎 A、荒岡信隆 A、和田祐文 A、山田祐 B

$\text{LaPt}_2\text{Si}_2$  は  $T_c=1.8\text{K}$  で超伝導転移、 $T^*=112\text{K}$  で CDW 転移をすることが抵抗測定から確認されており、低温では本来同時に起こり得ない超伝導状態と CDW 状態が共存しているものと考えられている。同様の組成をしている  $\text{NdPt}_2\text{Si}_2$  は CDW 転移のみ、 $\text{LuPt}_2\text{Si}_2$  は超伝導転移のみであることが確認されており、この物質は今までにない超伝導メカニズムが期待されている。

バンド計算からこの物質は  $\text{CaBe}_2\text{Ge}_2$ -type の構造であることが分かっており、 $[\text{Si}_2\text{Pt}_2]$  と  $[\text{Pt}_2\text{Si}_2]$  の 2 種類の層が交互に層状構造を成している。このどちらかが CDW、もう一方が超伝導に寄与しているのではないかと考えられているが、どちらがどちらに寄与しているかは分かっていない。

過去に多結晶  $\text{LaPt}_2\text{Si}_2$  の Pt と La の NMR 測定が行われているものの、この物質は非磁性元素のみで構成されているにもかかわらず、磁場下で結晶方向が c 軸方向に揃ってしまい、ab 面内方向の測定が出来なかった。

今回の発表では単結晶  $\text{LaPt}_2\text{Si}_2$  の Pt-NMR の測定結果を基に CDW 転移の方に焦点を絞って議論していく予定である。



## 一段階アルコール還元反応を目指した有機分子触媒開発

理学研究科 博士前期課程 化学専攻

島田 聡之、松原 亮介

C-OH結合をC-H結合へと変換する還元反応は、不要な水酸基を除去する重要な反応である。しかしながら、一段階でアルコールを還元する反応は開発されていない。これまでに、安息香酸エステル、特に電子吸引基を持つ安息香酸エステルを光増感剤であるカルバゾール存在下、光照射によって還元する方法がSaitoらにより報告<sup>1</sup>されている。そこで、我々は光エネルギーを用いたアルコールの直接的還元反応の開発を実現しようと考えた。基質であるアルコールと電子吸引基を持つ安息香酸を用いて、系中にてエステルを形成した後、光触媒であるカルバゾール存在下、光照射をすると還元されたアルカン化合物を得ることができると考えた。この目的を達成するために、カルバゾールと安息香酸の両ユニットが同一分子内に存在するさまざまな一体型の有機分子触媒 (Figure 1) を設計、合成し、光反応に用いることで直接的アルコール還元反応の効率化を目指した。本発表ではその詳細について述べる。

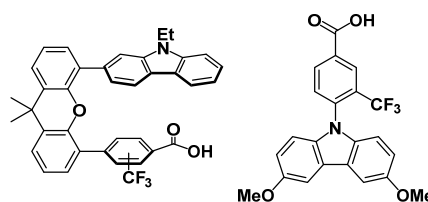


Figure 1. Examples of designed carboxylic acid-carbazole-combined catalysts.

[1] Saito, I.; Ikehira, H.; Kasatani, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3115.

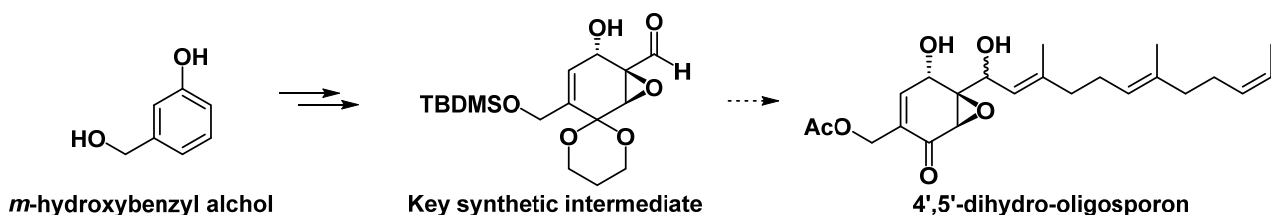
## アルスロボトリシン類の全合成研究

理学研究科 博士前期課程 化学専攻

上村明夫、松原亮介

アルスロボトリシン類は近年単離構造決定された新規生理活性物質である。この化合物は細胞毒性や抗線虫、抗菌作用を持つことが知られており、農薬や抗がん剤としての利用が期待されている。しかしこれらの化合物は天然から少量しか得られないため以後の活性試験研究がほとんど進んでいない。また、これらの全合成は未だに報告例がない。

今回我々は、4',5'-ジヒドロオリゴスポロンの全合成研究を行った。側鎖部分の異なるアルスロボトリシン類の合成にも応用できるよう、側鎖部分を合成終盤に導入することを考えて鍵合成中間体を設定した。発表では *m*-ヒドロキシベンジルアルコールを出発原料とした鍵合成中間体の合成及び、現在検討中の側鎖部分の導入について報告する。



## YbCu<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> の高圧低温での赤外分光研究

理学研究科 博士前期課程 物理学専攻

神戸大院<sup>A</sup>、琉球大<sup>B</sup>

永田信、松本光亮、岩本賢尚、岡村英一<sup>A</sup>、大貫惇睦<sup>B</sup>

YbCu<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> (Yb122)は高圧で電気抵抗が顕著に変化するなど特異な物性を示し、近年興味を集めている重い電子系化合物である。常圧では Yb 価数がほぼ 2 価だが、外部圧力の増加と共に 3 価に近付き、f 電子と伝導電子の混成状態の変化が示唆される[1]。本研究では、Yb122 の高圧物性の起源となる電子状態を、高圧低温での赤外分光により調べた。常圧低温での赤外分光によると、反射スペクトル  $R(\omega)$  には常温での 0.25 eV 付近にくぼみが観測され、低温でより顕著になる。 $R(\omega)$  から光学伝導度  $\sigma(\omega)$  を導出すると、常温で 0.35 eV 付近にピークが観測される。このピークの起源は、フェルミ準位近傍の f 電子と伝導電子の混成状態による光吸収と考えられ、冷却と共に強度が増加する。高圧低温の測定には SPring-8 の赤外ビームライン BL431R で赤外放射光を用い、圧力の印加にはダイヤモンドアンビルセルを用いた。外部圧力の増加と共に、 $R(\omega)$  のくぼみは幅が広がり低エネルギー側へシフトした。発表では、光学伝導度に基づいて高圧下での電子状態を考察したい。

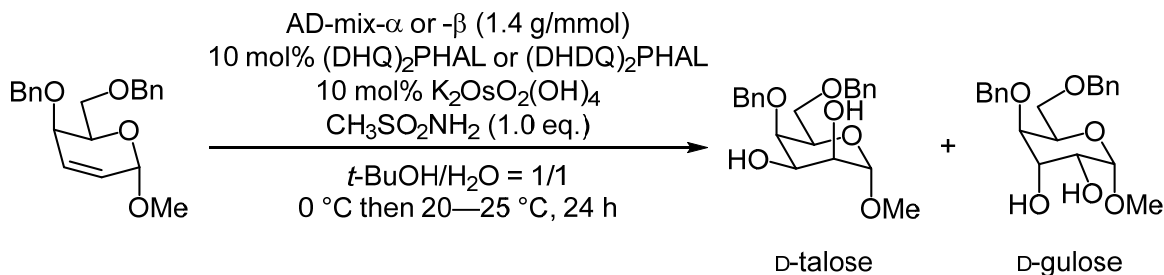
[1] A. Miyake et al, J. Phys. Soc. Jpn. **81** (2012) SB054.

## 不斉ヒドロキシ化反応を利用した希少糖の合成法の開発

理学研究科 博士前期課程 化学専攻

永橋 孝明、道上 恭佑、林 昌彦

D-グルコース、D-マンノース、D-ガラクトースは天然に大量に存在する単糖類である。一方、希少糖とは天然にわずかしかな存在しない糖のことである。希少糖には生理活性をもつものがあり、医薬品、食品添加物への応用が期待される。現在、D-プシコースと D-アロースのみが酵素を用いて合成されているが、他の希少糖では生理活性研究に必要な量を安定に供給できていないのが現状である。そこで、希少糖を安定供給するため、化学的手法を用いた合成法を確立する必要がある。触媒的不斉反応を利用すれば、触媒により反応性および選択性を制御できる可能性がある。そこで、私たちは Sharpless 不斉ジヒドロキシ化反応を用いて、天然に大量に存在する単糖類から希少糖の合成を目指し、不斉ジヒドロキシ化反応について検討した。



## 全無機コロイド状シリコンゲルマニウムナノ結晶の作製と評価

工学研究科 博士後期課程 電気電子工学専攻

管野 天、藤井 稔、杉本 泰、今北 健二

近年、大面積かつフレキシブル基板上に塗布法や印刷法によってデバイス作製を行うプリントドエレクトロニクスが注目されている。そのキーマテリアルの一つであるコロイド状  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  ナノ結晶はバンドギャップの広範囲制御や可視、近赤外領域における大きい吸収断面積を持つことから光電変換や発光材料としての応用や、高温領域における熱電変換といった応用が期待される。しかしながら、コロイド状  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  ナノ結晶の作製に関する報告は少なく、いずれも組成およびサイズ制御、長期安定性などで課題があるのが現状である[1, 2]。本研究では、シリコンゲルマニウム( $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ )混晶ナノ結晶表面に高濃度に B, P をドーピングした親水性結晶シェルを形成するという全く新しい手法により、極性溶媒分散性を有するコロイド状  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  ナノ結晶の作製を目的とする。

表面修飾プロセスを用いることなく、1年以上安定して分散するコロイド状  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  ナノ結晶が作製に成功した[3]。作製したコロイド状  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  ナノ結晶は、組成( $0 \leq x \leq 0.8$ )とサイズ(3~13 nm)により光学バンドギャップを 1.1~3.7 eV、発光エネルギーを 0.98~1.4 eV の広範囲に制御することができた。また、Si ナノ結晶と比べて、可視および近赤外領域における吸収断面積が増加していることを確認した。

References: [1] F. Erogbogbo *et al.*, *ACS Nano* **5**, 7950 (2011), [2] S. D. Barry *et al.*, *Chem. Mater.* **23**, 5096 (2011), [3] T. Kanno *et al.*, *J. Mater. Chem. C* **2**, 5644 (2014).

P030

【極低温部門】

## バイメタル構造を用いたカンチレバーESR 測定の熱的検出法

理学研究科 博士前期課程 物理学専攻

田伏 諒、大道 英二、太田 仁

我々の研究グループでは、マイクロカンチレバーを ESR 測定に応用し、微小試料の高感度 ESR 測定を行ってきた。ところが、これまで用いていた手法では、試料の磁気トルクの変化を測定していたため、磁気異方性を持つ試料でしか ESR 測定を行うことができなかった。そこで、我々は ESR 吸収の際に試料に発生する熱に着目したカンチレバーESR 測定法を開発した。さらに、本研究では温度計などさまざまな装置に応用されているバイメタル構造に注目した。そこで今回、カンチレバーに金属を蒸着し、カンチレバーをバイメタル構造にすることで SN 比の向上に成功した。

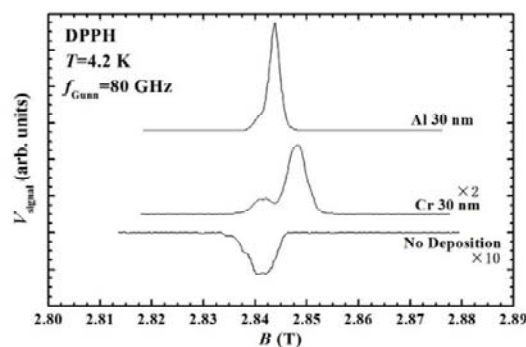


図1 DPPHの80 GHzにおけるESRスペクトル。蒸着なし、Cr、Alを30 nm蒸着したカンチレバーにおける結果。

## Yamato-82094 炭素質コンドライト(ungrouped)の コンドリュールとマトリックスの成因的關係

理学研究科 博士前期課程 地球惑星科学専攻  
川田早月、留岡和重、瀬戸雄介

Y-82094 隕石は、過去には CO 化学的グループに分類されたが、一般的な CO に比べてコンドリュールが大きく、特異な化学組成（揮発性元素に乏しいなど）を持つといった特徴が報告された。さらに Kimura et al.(2014)は、他のコンドライトグループとの比較検討を行い、Y-82094 隕石はこれまでに知られているどのグループとも異なる ungrouped 炭素質コンドライトだと結論した。我々は、Y-82094 隕石のマトリックスが非常に少ないという特徴に着目し、この隕石のコンドリュールとマトリックスとの成因的關係を明らかにすることを目的として、電子顕微鏡(SEM-EDS, EPMA-WDS, TEM-EDS)による詳細な観察・分析を行った。

Y-82094 隕石のマトリックスは、主に細粒の Fe-rich olivine と少量の pyroxene, Fe-Ni metal から成り、隕石全体に渡って似通った組織を示す。コンドリュールは、99%が Type I コンドリュールである。コンドリュールには交代変成の痕跡が多く見られ、特に、コンドリュールの enstatite 斑晶と Fe-Ni metal・troilite が反応し、細粒の Fe-rich olivine に交代している組織が一般的に見られる。この変成生成物はマトリックスとの識別が難しい。Enstatite 斑晶がコンドリュール外縁部に多いため、この変成は外縁部で顕著に見られ、変成が進行して外縁部に湾上構造を形成している。さらに、コンドリュール内部のマトリックスと接していない部分にも、同様の過程で生成したと思われるマトリックスに似た物質が見られる。

以上の結果から、Y-82094 隕石のマトリックスの一部は、コンドリュール交代変成によって生成したコンドリュール由来の物質であると言える。また、この交代変成は、コンドリュールの体積比を小さくし、マトリックスの体積比を大きくするような作用であることから、Y-82094 隕石のユニークな構成物体積比を説明する上で重要な意味を持つ。コンドリュール交代変成によるマトリックス物質の生成という今回の観測事実は、一般的な炭素質コンドライトマトリックスの形成過程に関しても重要な示唆を与えると考えられる。

## Allende 隕石中の dark clast: 微細組織観察による母天体形成説の検証

理学研究科 博士後期課程 地球惑星科学専攻  
酒井 碧、留岡 和重、瀬戸 雄介

CV, CO 炭素質コンドライト隕石は、dark clast と呼ばれる暗色の石質岩片を一般的に含んでいる。Dark clast の発見当初は、原始太陽系星雲中で塵が集積したものと考えられていた。しかし、その後の研究で、繊維状のカンラン石、コンドリュール仮像など母天体での変成を示す組織が見つかり、コンドライトが母天体上で水・熱による変成を受けて形成したと考えられるようになった。その一方で、母天体での変成に対する反証も挙げられており、dark clast の起源については未だ議論が続いている。そこで我々は dark clast の母天体形成説を検証することを目的として、Allende 隕石中の dark clast の観察を行った。分析には SEM-EDS, EPMA-WDS, (S)TEM-EDS を用いた。

今回観察した dark clast は、コンドリュールや CAI は完全に細粒鉱物で置き換えられて仮像（平均直径~0.17 mm）となっており、全体が主に細粒 (<10 μm) の Fe に富むカンラン石 (>90 vol.%), Ca に富む輝石 (~5 vol.%) からなる。Dark clast の大部分を占めるカンラン石は、極めて小さな (50-200 nm) ペントランダイトを包有している。ペントランダイトの星雲ガスからの平衡凝縮温度はカンラン石よりもはるかに低く dark clast 中のカンラン石が星雲ガスから凝縮したとは考え難い。これらの包有物は、コンドリュール中の Mg に富む初生ケイ酸塩が水熱変成を受け、周囲の金属鉄・硫化鉄と反応して二次的な Fe に富むカンラン石に変化する際に取り込まれたものと考えられる。

また、CAI を前駆物質とする仮像には方解石が含まれていた。方解石は水質変成の影響が顕著な CM タイプの隕石中に一般的に存在する鉱物であり、Allende 隕石中の dark clast からの方解石の報告は本研究が初である。この発見は dark clast が水熱変成を受けたことを強く示唆する証拠であると言える。

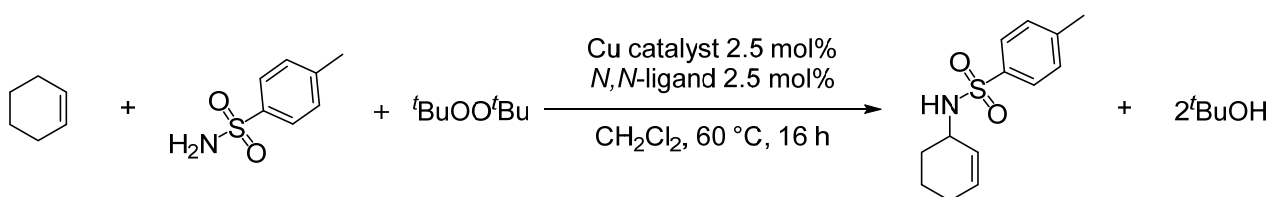
今回の研究結果は、総じて dark clast が隕石母天体で水熱変成により形成したことを強く支持している。

## 銅触媒を用いた環状オレフィンの不斉アリル位アミノ化反応

理学研究科 博士前期課程 化学専攻

樊 金博、林 昌彦

1958年、KharaschとSosnovskyによって、過安息香酸を用いて銅触媒の存在下で、オレフィンのアリル位を酸化する反応が報告された。その後、キラルな触媒を使った不斉アリル位酸化反応の研究が活発に展開されており、今では有機合成において有用な反応の一つとなっている。一方、環状オレフィンの不斉アリル位アミノ化も重要な反応と考えられるが、良好な収率でアリル位アミノ化生成物を得たという報告例がまだないため、<sup>[1]</sup>不斉アリル位アミノ化の研究を行うことにした。



[1] Guillaume, P.; David, P. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 6031—6034.

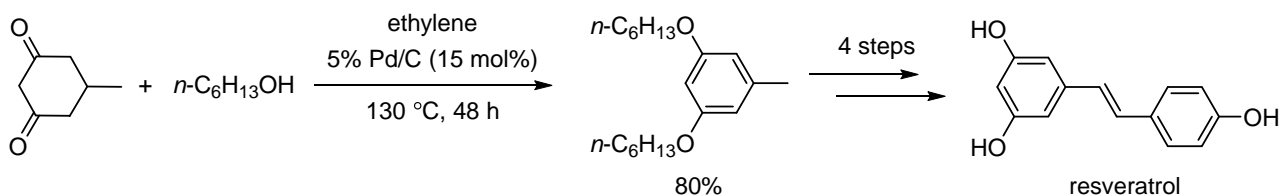
## Pd/C—エチレン系によるレゾルシノール誘導体合成

理学研究科 博士前期課程 化学専攻

舟越 達哉、田 苗苗、林 昌彦

レゾルシノール誘導体は赤ワインに多く含まれるポリフェノール的一种である。このレゾルシノール誘導体は抗酸化作用を示すことが知られており、活性酸素を除去する力を持つため、老化やガンの予防に有効であると期待されている。中でも、レスベラトロールはアルツハイマー病やガン予防に効果との報告があり、注目されている化合物である。

そこで、当研究室で開発したPd/C—エチレン触媒系による酸化反応を利用して六員環ジケトンからジアルキルフェニルエーテルを経由して、レスベラトロールを5段階、全収率46%で合成した。

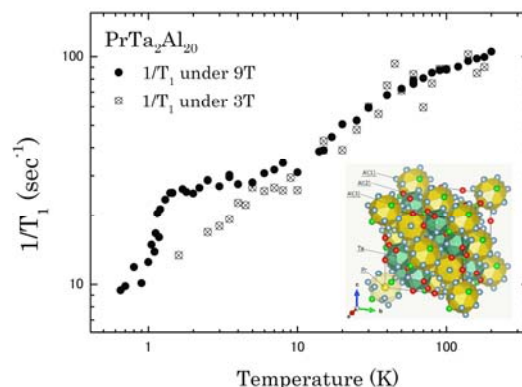


カゴ状物質  $\text{PrTa}_2\text{Al}_{20}$  の  $^{27}\text{Al}$ -NMR による研究

理学研究科 博士前期課程 物理学専攻

神戸大理<sup>A</sup>, 首都大東京<sup>B</sup>三宅遼磨<sup>A</sup>, 久保徹郎<sup>A</sup>, 小手川恒<sup>A</sup>, 藤秀樹<sup>A</sup>, 東中隆二<sup>B</sup>, 中間章浩<sup>B</sup>, 青木勇二<sup>B</sup>

近年、 $\text{PrTr}_2\text{Al}_{20}$  ( $\text{Tr}$  = transition metal) の金属化合物において、多極子秩序、重い電子的振る舞い、そして超伝導などの興味深い物性が報告されている<sup>[1]</sup>。これらの物質には局在性の強い 4f 電子と伝導電子の混成、基底状態における多極子の自由度の存在などが示唆されているが、これらを含む多彩な物性には未だに未解明の部分が多く、系統物質における微視的な研究が必要とされている。今回、我々は  $\text{PrTa}_2\text{Al}_{20}$  の、 $^{27}\text{Al}$  核に対する粉末 NMR 測定を行った。結果として、周囲のスピン状態を反映するスピン-格子緩和時間  $T_1$  の反強四極子秩序温度付近での奇妙な振る舞い、磁場依存性が確認された。発表においては、得られた結果について、関連物質との比較を交えつつ議論する。



図： $\text{PrTa}_2\text{Al}_{20}$  の結晶構造及び Al(3)サイトの  $1/T_1$

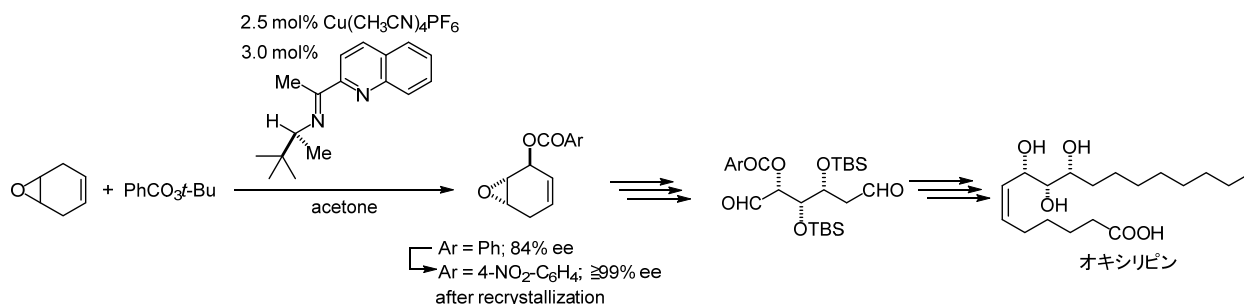
[1] 例えば、A.Sakai et al., J. Phys. Soc. Jpn. 81, 083702 (2012).

## オキシリピンの不斉合成

理学研究科 博士前期課程 化学専攻

菅 智幸, 石井 昌美, 岩永 和也, 譚 啓濤, 林 昌彦

オキシリピンは *Dracontium lorentense* から単離、構造決定された天然物である。この化合物は全合成の報告例がまだなく、相対配置は決定されているものの、絶対配置は決まっていない。そこで、私たちは当研究室で開発された光学活性な  $N,N$  型シッフ塩基配位子を用いた不斉アリル位酸化反応<sup>[1]</sup>を利用して三連続不斉中心炭素を構築し、その後、オゾン酸化、ウィッティヒ反応およびグリニャール反応を用いてオキシリピンの合成を行った。



[1] Tan, Q.; Hayashi, M. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 3314–3317.

## Li 存在下で作製した ZnO 微結晶の協同的発光増幅現象

理学研究科 博士前期課程 化学専攻

相馬遥香, 内野隆司

酸化亜鉛 (ZnO) は、室温で約 3.37 eV のバンドギャップエネルギーと、約 60 meV の励起子結合エネルギーを持つワイドバンドギャップ化合物半導体であり、これまでに、励起子由来の紫外領域発光と、欠陥由来の可視領域発光の両方の観点から、多くの研究がなされてきた。このうち、励起子発光に関しては、c 軸方向に成長した ZnO 結晶の(100)両端面のキャビティ効果によるレーザー発振が多数報告されている[1]。本研究では、過去に我々が報告した異種元素ドーパ ZnO 薄膜の作製法[2]を用いて、Li 存在下で ZnO 薄膜を作製した。その試料から得られた発光が、これまでに報告されているレーザー発振とは異なる発光増幅現象を示すことを見出したので、その結果について報告する。

モル比約 1:1 の ZnO 粉末と固体の金属 Li 片を坩堝に入れ、Ar 雰囲気下、1000°C で 1 時間加熱を行った。ZnO 粉末は、共存する Li により部分的に還元され、亜酸化物となって昇華した後、坩堝上部に配置したサファイア単結晶基板上に蒸着した。本試料の発光スペクトルをナノ秒パルス Nd:YAG レーザーの 3 倍波 (355 nm) を用いて測定したところ、励起フルエンスの増大に伴う、発光ピークのレッドシフトと、発光スペクトルの鋭敏化及び発光強度の 2 次関数的増大が観測された。本結果は、試料内で超放射のような協同的発光増幅現象が生じていることを示唆している。

[1] 例えば, M. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Yan, Y. Wu, H. kind, E. Weber, R. Russo, and P. Yang, *Science*, **292**, 1897 (2001).

[2] 児玉華奈子, 内野隆司, 第 54 回ガラス及びフォトニクス材料討論会講演要旨集 OA-6, p.100 (2013).

## 金属マグネシウムと酸化物ガラスの固相酸化還元反応による 金属複合化合物の作製と物性評価

理学研究科 博士前期課程 化学専攻

上野勝也, 永吉佑, 林貴大, 内野隆司

我々はこれまで、SiO<sub>2</sub> や B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> などの粉末状ガラスと金属 Mg の混合物を不活性ガス雰囲気下で加熱することにより、酸素空孔を含む発光性 MgO 微結晶が昇華生成すること[1,2]や、カチオン空孔に由来する強磁性相と超伝導相が共存した MgO/MgB<sub>2</sub> ナノコンポジットが作製可能であること[3]を報告した。そこで、本研究では、このガラスと金属マグネシウム間の反応による材料合成手法をバルクガラスに適用し、その反応機構や得られる生成物の結晶構造と電気的、磁気的物性を測定した。

Mg 粉末の上にバルクガラスを静置し、Ar 雰囲気下 700 °C で 5 時間反応を行った。反応後、ガラス表面全体に 0.5 mm 厚ほどの比較的緻密な生成物が得られた。X 線回折測定や透過電子顕微鏡観察により、この生成物は異なる結晶相が数十ナノメートルスケールで共存した金属複合化合物であることが分かった。また、X 線光電子分光測定の結果、この生成物は深さ方向に対して均一な組成分布を有していることが分かった。この結果は今回作製した生成物が原子レベルで異種結晶界面を共有した構造を有する複合化合物であり、同ヘテロ界面に由来する新たな物性の発現が期待される。

[1] T. Uchino, D. Okutsu, R. Katayama, and S. Sawai, *Phys. Rev. B* **79**, 165107 (2009).

[2] Y. Uenaka and T. Uchino, *Phys. Rev. B* **83**, 195108 (2011).

[3] T. Uchino, Y. Uenaka, H. Soma, T. Sakurai, and H. Ohta, *J. Appl. Phys.* **115** 063910 (2014).

## 分裂酵母における Rab5 の下流因子の機能解析

<sup>1</sup>理学研究科 博士課程後期課程 生物学専攻、<sup>2</sup>研究基盤センター アイソトープ部門

○塚本雄太<sup>1</sup>、宮本昌明<sup>1,2</sup>

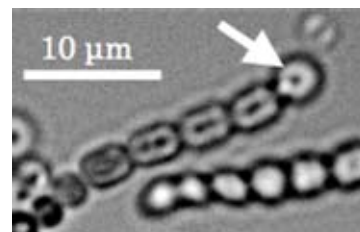
真核生物の細胞内には、生体膜で覆われた様々な細胞小器官が独自の役割を担っている。細胞小器官、細胞質、細胞外といった膜を隔てた空間へ物質を移動させるためには、膜小胞を介した輸送機構が必須であり、小胞輸送の選択性には、低分子量 G タンパク質の Rab ファミリーの働きが重要である。Rab には、不活性型状態と活性型状態があり、活性型の時にだけ下流因子へとシグナルを伝えることができる。このように、活性の状態によってシグナル伝達のオン/オフを制御していることから、Rab はシグナル伝達における「分子スイッチ」と呼ばれている。Rab5 は、哺乳動物細胞においてエンドソーム融合、染色体整列、アクチン細胞骨格の再構成など多様な細胞機能を制御していると考えられている。しかし、Rab5 がいかに多様な機能を制御しているのか、その機構はほとんど明らかになっていない。我々は、Rab5 ホモログを 1 つだけ持ち、Rab5 を制御する因子が少ないことからシグナル伝達系を単純化して考えることができる分裂酵母をモデルとして用いて研究を行ってきた。そして、分裂酵母の Rab5 が、細胞の増殖、細胞形態形成、性分化、イオンストレスに対する応答、液胞形態形成などの多様な機能を制御していることを明らかにしてきた。次に我々は、Rab5 がいかにこれらの多様な機能を発現しているかを明らかにするために、Rab5 からのシグナルを受け取って性分化や液胞形態形成などの様々な機能を発現するシグナルを伝える因子である Rab5 の下流因子について調べることにした。Rab5 の下流因子の候補として 2 つの因子に注目して解析を行ったので、その結果について発表する。

## 窒素欠乏条件における励起エネルギー移動過程の変化

理学研究科 博士前期課程 化学専攻<sup>1</sup>、神戸大・院工<sup>2</sup>、JST-CREST<sup>3</sup>、神戸大・分子フォト<sup>4</sup>  
大西亜弥<sup>1</sup>、藍川晋平<sup>2,3</sup>、近藤昭彦<sup>2,3</sup>、秋本誠志<sup>1,3,4</sup>

光合成生物は、栄養条件等の環境の変化に応答して光エネルギー捕集機構を変化させ、新たな環境に適応する。窒素源の欠乏に注目すると、窒素固定能力を持たない一般的なシアノバクテリアでは、窒素制限条件下で光捕集タンパク質色素複合体であるフィコビリゾームの分解やカロテノイドの増加といった変化が起きる[1]。一方、*Anabaena variabilis* は窒素欠乏条件下で栄養細胞の一部をヘテロシストと呼ばれる特殊な細胞に分化させる能力をもっており、空気中の窒素分子を固定し窒素源として利用できる。この機能によって *Anabaena variabilis* は窒素欠乏条件に適応している。

本研究では、標準培地 (BG11) と窒素欠乏培地 (BG11<sub>0</sub>) で培養した *Anabaena variabilis* について *in vivo* での時間分解蛍光スペクトル測定を液体窒素温度 (77 K) で行い、励起エネルギー移動過程の変化について検討を行った。光化学系 (PS) I への励起エネルギー移動については、窒素欠乏前は 726 nm であった励起直後における PSI クロロフィルの蛍光発光ピークの位置が、窒素欠乏 4、8、15 日後にはそれぞれ 730 nm、728 nm、731 nm へとシフトし、励起エネルギー移動過程の変化が示唆された。



*A. variabilis* 光学顕微鏡写真  
(矢印の先がヘテロシスト)

[1] Allen MM, Smith AJ (1969) Nitrogen chlorosis in blue-green algae. Arch Microbiol 69:114-120

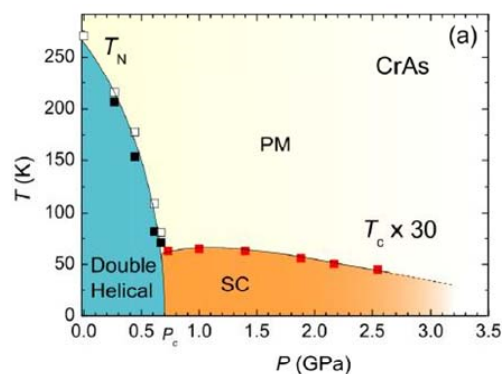


## CrAs の超伝導の研究

理学研究科 博士前期課程、物理学専攻  
中原真悟、小手川恒、藤秀樹、播磨尚朝、菅原仁

CrAs は斜方晶構造を持つ物質であり、常圧において 265 K 付近に一次の磁気転移点を持ち、その温度以下で磁気モーメントが螺旋を描くように配置されるヘリカル構造を取ることが知られている。最近、Wu らと我々のグループにより、この物質において圧力下で超伝導が出現することが独自に報告された。[1,2] 磁気的な Cr 系物質での超伝導はこれが初めての例である。

図は我々が得た約 3GPa までの温度-圧力相図である。[2] 0.7GPa で磁気相が消失したのち、超伝導相が出現する。最高の転移温度は 2.17K であり、約 1GPa において実現する。NMR を用いた磁気の揺らぎの測定も行っており、磁気相近傍で増強された磁気揺らぎによって超伝導が出現していると見られる。



図：CrAs の温度-圧力相図

[1] W. Wu et al., Nature Communications **5**, Article number:5508

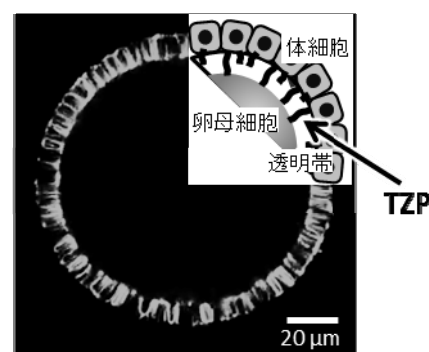
[2] H. Kotegawa et al., arXiv: 1407.1357; to appear in J. Phys. Soc. Jpn.

## ウシ卵母細胞-体細胞間の結合に及ぼすステロイドホルモンの影響

農学研究科 博士後期課程 資源生命科学専攻  
牧田 美穂, 宮野 隆

哺乳類の卵巣内には卵子のもととなる卵母細胞が多数存在している。卵母細胞は卵巣内で発育、成熟し、受精可能な卵子となる。卵巣内の小さな卵母細胞を体外で発育させる試みが多数行われているが、大動物での成功例は少ない。卵巣内で発育する間、卵母細胞と周囲の体細胞は相互作用している。この相互作用は卵母細胞の発育に必須であり、卵母細胞-体細胞間のコミュニケーションは透明帯を貫通する突起 (Transzonal projection: TZP, 右図) を介して行われる。卵母細胞を体外に取り出して発育させるには、この卵母細胞-体細胞間の物理的な結合を維持しなければならない。

本研究では、ステロイドホルモンであるエストラジオール  $17\beta$  ( $E_2$ ) またはアンドロステンジオン ( $A_4$ ) を添加した培養液を用いて、ウシ卵母細胞を 14 日間体外培養した。次に、培養後の卵母細胞の TZP を共焦点レーザー顕微鏡で観察し、発育培養中の卵母細胞-体細胞間の結合を調べた。その結果、ステロイドホルモン添加培養液中で卵母細胞の生存率は高く、また、卵母細胞の直径も増加した。さらに、これらの卵母細胞は、培養前と同等数の TZP を維持していた。本研究結果から、培養液への  $E_2$  および  $A_4$  添加は、卵母細胞と体細胞の結合を維持し、卵母細胞の体外での発育を支持することが示唆された。



## ヘパリン類似ポリマーの化学構造による細胞増殖因子結合性の違い

工学研究科 博士前期課程 応用化学専攻

山本 阿里、大谷 亨

酸性ムコ多糖体であるヘパリンは、ヘパリン結合性細胞増殖因子との静電的相互作用によって複合体を形成し、細胞表層の受容体との結合によって細胞増殖することから、整形外科用埋植材料や血管再生療法などへの応用が期待されている。しかし、牛や豚などの動物由来のヘパリンを利用するために、ウイルスやプリオンの混入が完全に排除できず、人体に対して安全性が懸念されている。ヘパリンを模倣したヘパリン類似化合物は増殖因子との結合性は確認されているが、化学構造と結合性・安定性との関連が不明であり、増殖因子の放出制御が期待される再生医療用スキャホールドの精密分子設計までには至っていない。そこで本研究では、ヘパリンが有するスルホン酸イオンに着目し、主鎖の化学構造が異なるポリマーを合成した。

ヘパリンのスルホン酸基を模倣するために、2-Sulfoethyl methacrylate もしくは vinyl benzene sulfonic acid sodium salt を用いて RAFT(可逆的-開裂連鎖移動)重合にてポリマーを合成した。さらに繊維芽細胞増殖因子(bFGF)との結合性評価をELISA法にて行い、ヘパリンとの比較を行った。

RAFT重合により数平均分子量が4,000~8,000程度のポリマーを得た。これらのポリマーとbFGFとの結合性をELISA法から検討した結果、benzene sulfonic acid構造を有するポリマーが最もbFGFと結合し、ヘパリンと比較しても結合性が高い傾向を示した。このことから、主鎖の化学構造によって静電的相互作用を調節することが可能であることが示唆された。

## 水酸基を有するポリマーの化学構造が抗癌剤の固体分散性に及ぼす影響

工学研究科 博士前期課程 応用化学専攻

木村 元美、大谷 亨

高分子材料を用いた固体分散体は、難水溶性である抗癌剤のバイオアベイラビリティを向上する方法として期待されているものの、十分な溶解性と適切な溶解速度の確保が不十分であるため、経口バイオアベイラビリティが低いという問題がある。ポリ(ビニルアルコール)(PVA)やポリ(エチレングリコール)(PEG)などの水酸基を有するポリマーは、固体分散剤の候補として期待されているものの、これらの化学構造や水酸基の存在意義については、明確な検討がなされていない。そこで本研究では、PVA、水酸基の枝分かれ数を増大させたハイパーブランチポリグリセロール(HPG)ポリマー、オリゴエチレングリコール(OEG)をグラフトしたポリマーであるポリ(OEGモノメタクリレート)(POEG-MA)を合成し、抗癌剤であるパクリタキセル(Paclitaxel, PTX)固体分散体の分散媒体としての可能性について検討した。

<sup>1</sup>H-NMRの結果から各ポリマーの合成を確認した。得られたポリマーを用いてPTXの固体分散体を調製し、PTXの水溶液中への溶出を高速液体クロマトグラフィー(HPLC)測定から定量したところ、POEG-MAを用いた固体分散体からの溶出速度が最も大きかったことから、OEGグラフト鎖によってPTXが非晶質状態で固体中に分散していることが視された。一方のPVAとHPGポリマーの固体分散体からのPTX溶出速度には差がみられず、POEG-MAを用いた場合よりも溶出速度が小さかったことから、水酸基密度の増大は、PTXの溶出速度増大には寄与しないことが明らかとなり、OEGの両親媒性の特徴が有効であることが示された。

## 酵素結合性と細胞透過性を有する蛍光誘導体の調製

工学研究科 博士前期課程 応用化学専攻

板倉 幸枝、大谷 亨

近年、細胞内薬物動態や一細胞解析などのバイオイメージングの重要性が高まり、特定のタンパク質に結合する蛍光誘導体の分子設計が注目されている。一方、がん細胞内に過剰に発現しているグルタチオン転移酵素(GST)は、抗癌剤であるドキソルビシン等とグルタチオン(GSH)との結合体の生成を触媒することによって、プログラム化された細胞死(アポトーシス)を誘導する一連の代謝反応のトリガーとなることも報告されている。しかしながら、その詳細な機構は不明であるため、バイオイメージング法による機構解明や GSH 誘導体の化学構造と細胞死の関連性の解明が望まれている。本研究では、GST と結合して転移反応を阻害する分子構造を探索するため、蛍光分子である *N*-(9-Acridinyl)maleimide (NAM)、および Fluorescein Isothiocyanate (FITC) を GSH に結合させた蛍光誘導体を合成した。NAM および FITC にはそれぞれ-SH と-NH<sub>2</sub>に対する官能基の指向性があるので構造を明確化できる。また、蛍光を有するため蛍光顕微鏡による細胞内挙動の確認が可能である。細胞毒性試験から合成した誘導体の細胞透過性の可能性について考察したので報告する。

## マウス肝細胞におけるイバラキウイルスの持続感染について

農学研究科 博士前期課程 資源生命科学専攻

岩田友伊、佐久良理沙、西村祥子、平野順紀、村上悠、佐伯圭一、河野潤一、松尾栄子

**【目的】** イバラキウイルス (IBAV) を含む流行性出血熱ウイルス (EHDV) は、ヌカカを介して反芻動物に感染するが、その多くは臨床症状を伴わない不顕性感染である。これらの不顕性感染を示す反芻動物は EHDV のリザーバーとなっている可能性があるが、不顕性感染化の機序は不明である。これまで、培養細胞系においては EHDV に細胞向性はなく、いずれの哺乳動物細胞でも感染・増殖すると考えられてきた。しかし、我々はマウス肝細胞 (NMuLi) では IBAV の感染性粒子の増殖が起こらないことを発見した。そこで、NMuLi 細胞における IBAV の増殖抑制の機序について検討した。**【材料・方法】** マウス由来の各株化細胞と、他動物種由来の肝細胞に IBAV を感染させ、プラークアッセイにより感染価を測定した。次に、IBAV の増殖率が高いハムスター腎細胞 (BHK-21) と NMuLi 細胞に対する IBAV No.2 株の感染動態を比較した。**【結果・考察】** IBAV はマウス以外の肝細胞では BHK-21 細胞と似た増殖率を示した。一方、マウスの各組織由来の細胞では神経系でのみよく増殖し、その他の細胞では IBAV の顕著な増殖は見られなかった。また、IBAV は BHK-21、NMuLi 両細胞に同程度吸着したが、その後の侵入効率は BHK-21 細胞の方が高かった。しかし、感染細胞内の IBAV RNA は、両細胞とも増加していた。しかしながら、NMuLi ではウイルスの構造タンパクである VP6 の合成が認められなかった。以上のことより、IBAV はマウス特異的に持続感染を示し、NMuLi 細胞における IBAV 複製の抑制は、細胞侵入もしくはタンパク合成の段階で起こっていると考えられる。

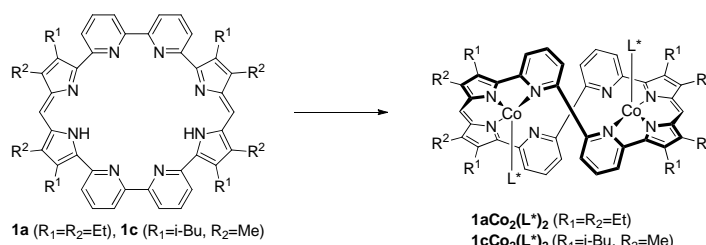
## テトラピリオクタフィリン複核金属錯体を用いた

## 光学活性カルボン酸の不斉転写

理学研究科 博士前期課程 化学専攻

伊藤 匠、瀬恒 潤一郎

キラル化合物の生理活性はそのキラリティーによって異なることが多い。そのため化合物のキラリティー及び光学純度を決定するキラリティーセンシングは重要なものとなっている。ゲスト分子のキラリティーがホスト分子へと転写されれば、そのようなホスト分子はキラルセンサーとしての応用が期待できる。



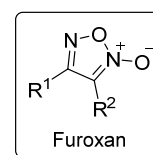
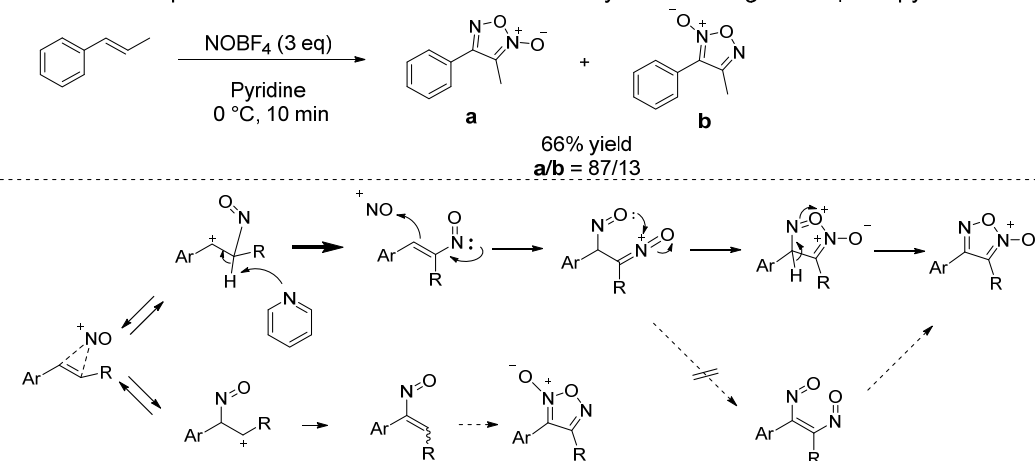
当研究室で合成したテトラピリオクタフィリン **1a**、**1c** は、軸配位子を持ったらせん型コバルト複核錯体を形成し、その軸位で配位子の交換が容易に起こることが明らかとなっている。光学活性カルボン酸が軸配位すると、その不斉が錯体へと転写されヘリシティーが一方向に誘起される。ヘリシティーによって誘起される CD シグナルは正または負のシグナルを与え、その符号から配位子の不斉構造を判断できる。本発表では、**1a**、**1c** に  $\alpha$ -ヒドロキシ、 $\alpha$ -メチルカルボン酸、 $\alpha$ -アミノ酸を配位させた時のヘリシティー誘起、及び環周辺置換基がヘリシティー誘起に与える影響について報告する。

## テトラフルオロホウ酸ニトロシルを用いたフロキサン骨格合成法の開発

理学研究科 博士前期課程 化学専攻

安藤祥大、松原亮介

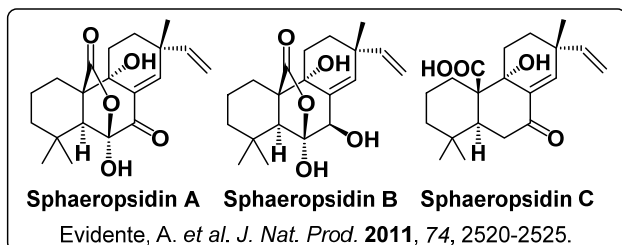
近年、右に示す構造を持つフロキサンは生体内で一酸化窒素を放出することや多くの生理活性が報告され、新奇医薬品リード化合物として注目されている。しかしながら限られた条件下での合成法しかなかった。今回我々は、対応する様々なアルケンからテトラフルオロホウ酸ニトロシルを用いた塩基性、中性条件下でフロキサンを合成することができた。またその想定反応機構も解明したのでこれも報告する(Scheme 1)。

Scheme 1. Proposed reaction mechanism for furoxan synthesis using NOBF<sub>4</sub> and pyridine

## スファエロプシジン類縁体の全合成研究

理学研究科 博士前期課程 化学専攻

堤智彬、松原亮介



スファエロプシジン類縁体は植物病原真菌から単離された化合物である。本化合物は種々の生理活性を有しており、抗がん剤や新規農薬への応用が期待されている。これまでに本化合物の人工合成の報告例はなく、人工合成による生理活性研究現場への供給が望まれている。

今回、我々は 2,6-ジメトキシ安息香酸メチルエステルを出発原料に設定し、スファエロプシジン類縁体の人工合成を目指すこととした。発表では合成経路の詳細、及び結果の考察について議論する。

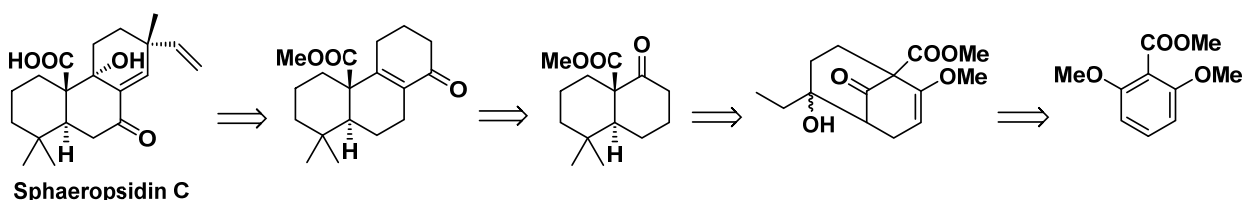


図 1. スファエロプシジン類縁体の逆合成解析

## ナノインプリント技術を用いたセンサー用光導波路の作製

工学研究科 博士前期課程 電気電子工学専攻

能瀬駿介、北中貴一、森脇和幸

本研究では、一般に蛍光色素などにより標識した対象物質を計測するバイオセンサーと比較して、直接物質を検出できる利点のある光導波路を作製した。光導波路センサーは、将来的な小型化や低コスト化、センサーの高感度化が課題となっている。

作製の低コスト化のためにナノインプリント技術に着目し、ポリマー材料を用いることで安価なセンサー用光導波路の作製を行っている。また位相制御を用いたセンサー高感度化のため、反転リッジ型光導波路（導波路コア部分が下向きの凸構造となる）にグレーティング構造を付与することを試みた。

モールドの作製に関して、光導波路コア構造作製にはフォトリソグラフィを用い、グレーティング構造作製には電子ビームリソグラフィを用い、それぞれ反応性イオンエッチングを併用してパターンを作製した。作製したモールドを用いたナノインプリントにより、数マイクロメートルオーダーの光導波路コア部とサブマイクロメートルオーダーのグレーティング構造を持つ光導波路を、2回のナノインプリントによる簡便なプロセスで作製することに成功した。作製した光導波路は波長 1550nm にて 9dB 程度の挿入損失であり、センサーとして使用可能な低損失導波路を作製できた。

本作製プロセスを用い、光導波路に付加するグレーティング等を工夫することで、位相制御を利用して高感度化された光導波路センサーの低コスト化が将来的に期待できる。

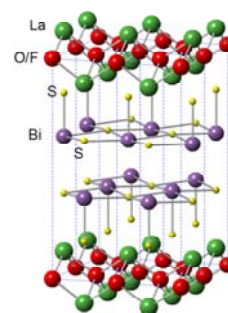
## 超伝導体 $\text{La}(\text{O},\text{F})\text{BiS}_2$ の圧力下でのホール効果測定

理学研究科 博士前期課程 物理学専攻

秋田星二, 北川俊作, 小手川恒, 藤秀樹, 井澤宏輝<sup>A</sup>, 水口佳一<sup>A</sup>,  
三浦大介<sup>A</sup>, 浅野卓<sup>B</sup>, 長尾雅則<sup>D</sup>, 高野義彦<sup>C</sup>  
神戸大院理, 首都大電子<sup>A</sup>, 首都大理工<sup>B</sup>, 物材機構<sup>C</sup>, 山梨大<sup>D</sup>

$\text{La}(\text{O},\text{F})\text{BiS}_2$ は $\text{La}(\text{O},\text{F})$ 層と $\text{BiS}_2$ 層からなる層状構造を有する超伝導体である<sup>[1]</sup>。常圧合成試料の超伝導転移温度 $T_c$ は約2.5 Kであるが、圧力印加により、約10 Kの $T_c$ が得られる。<sup>[2,3]</sup> 圧力下で構造相転移が起きているとの報告もあるが<sup>[3]</sup>、この $T_c$ 上昇の詳細な原因は明らかになっていない。

単結晶試料  $\text{LaO}_{0.54}\text{F}_{0.46}\text{BiS}_2$  は 0.7 GPa ほどの加圧によって $T_c$ が急激に上昇する。また、加圧によって全体的に抵抗率自体も減少する。我々は 0.7 GPa における電子状態の変化を明らかにするために圧力下ホール効果測定を行っており、当日は  $\text{LaO}_{0.54}\text{F}_{0.46}\text{BiS}_2$  の単結晶を用いた圧力下でのホール抵抗の測定結果を報告する。



$\text{La}(\text{O},\text{F})\text{BiS}_2$  の結晶構造

[1] Y. Mizuguchi *et al.*, JPSJ 81 114725 (2012)

[2] C. T. Wolowiec *et al.*, PRB 88, 064503 (2013).

[3] T. Tomita *et al.*, JPSJ 83, 063704 (2014).

## 2次元反強磁性体 $\text{ScCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$ のサブミリ波 ESR 測定

理学研究科 博士前期課程 物理学専攻

神戸大研究基盤セ<sup>A</sup>, 神戸大フォトセ<sup>B</sup>, 物材機構<sup>C</sup>

吉田翔太, 原茂生<sup>A</sup>, 櫻井敬博<sup>A</sup>, 大久保晋<sup>B</sup>, 太田仁<sup>B</sup>, Alexei A. Belik<sup>C</sup>

低次元磁性体は量子力学的効果が顕著となるため、大変興味を持たれている。特にハニカム格子反強磁性体は結合手が図1のように3と特殊なため、 $S=3/2$ でハルデン物質になるという予想があるなど興味深い。 $\text{ScCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$ は $S=1/2$ を持つ $\text{Cu}^{2+}$ がハニカム格子を形成すると期待されている。これまでの磁化率の測定では、 $T_N=33\text{K}$ で磁化率の立ち上がりが観測されており、弱強磁性的な振る舞いを示している。 $\text{ScCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$ の磁気異方性を調べる目的で粉末試料でも $g$ 値の分解能にすぐれる強磁場 ESR 測定を行った。測定は1.8Kから265Kの温度、40GHzから370GHzの周波数範囲で行った。磁場はパルス磁場を用いて最大16Tの範囲で行った。発表では、 $g$ 値の温度変化、 $T_N$ 以下の周波数依存性から異方性について報告する。

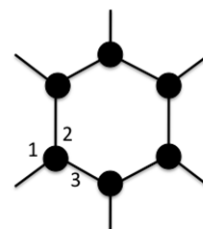


図1 ハニカム格子の結合手

ヒト cytochrome  $b_{561}$  form 3 の生理機能解明

理学研究科 博士前期課程 化学専攻  
高橋優馬、山添貴子、朝田晃一、鏝木基成

私の研究対象であるヒト cytochrome  $b_{561}$  form 3 (以下 hb561-3) タンパク質は、右図のような 6 回膜貫通型構造を持つとされる膜タンパク質です。cytochrome  $b_{561}$  タンパク質とは膜外のビタミン C (アスコルビン酸: AsA) から電子を受け取り、膜内の酸化されたビタミン C を還元し再生させるという機能を有しています。実は、ビタミン C にはコラーゲンの合成や免疫力の向上、さらには癌の抑制効果まで生命に関わる様々な現象に関与することがわかっており、ヒトに 6 種存在する cytochrome  $b_{561}$  タンパク質もこれらの機能に関わるのではないかと考えられています。しかし、これらのタンパク質の生理機能についてはあまり明らかになっていません。hb561-3 タンパク質も同様ですが、非常にアミノ酸の配列が似た(50 %程度) h101F6 タンパク質というもの存在し、このタンパク質が癌細胞をアポトーシスさせる機能を有するとされ、hb561-3 タンパク質も同様の機能を持つのではないかと期待しています。生理機能を解明する手順としては、まず細胞内における hb561-3 タンパク質の局在解析や相互作用する分子を特定し、その電子伝達・シグナル伝達の経路を追っていくことで、生理機能を突き止めようとしています。

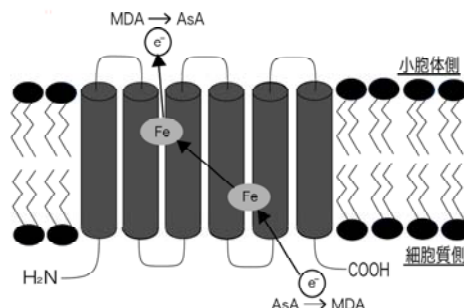


図. cytochrome  $b_{561}$  膜貫通電子伝達モデル

## 広帯域分光測定によるグアニジウムイオンと水との相互作用

理学研究科 博士前期課程 化学専攻  
難波英里、富永圭介

水は他の液体で見られない多くの熱力学的・動的な特異性を示す。水は水-水分子間の水素結合により四面体構造をとるため、水中では三次元的な水素結合ネットワークを形成する。このネットワークの構造揺らぎや、水素結合の生成・解裂のダイナミクスによる集団運動が、水のダイナミクスの特異性の原因である。この水のダイナミクスは、マイクロ波領域から中赤外領域にわたる広い周波数領域において、特徴的な運動成分を持つ。一方、水溶液中では水分子が溶質分子を水和するため、水和水の水素結合ネットワークの構造やダイナミクスは、溶質分子の影響を受けると考えられる。そこで本研究では、対称性のよい有機イオンであるグアニジウムイオン ( $\text{Gdm}^+$ 、図 1) を溶質として選び、マイクロ波領域から中赤外領域での周波数領域における分光測定を行い、比較的低い濃度領域における濃度変化から、 $\text{Gdm}^+$  周辺の水分子の挙動を調べることを目的とした。

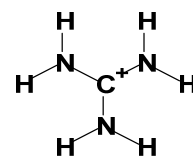


図 1.  $\text{Gdm}^+$  の構造

試料は、グアニジウム塩酸塩水溶液を 50 mM から 600 mM の濃度領域に調整した。マイクロ波領域では、ネットワークアナライザによる誘電緩和測定を行った。テラヘルツ領域では、時間領域分光測定により吸光係数と屈折率のスペクトルを得た。遠赤外領域では透過型 FTIR 測定、中赤外領域では減衰全反射 FTIR 測定を行った。この濃度領域では、 $\text{Gdm}^+$  は弱く水和し、水和水の構造やダイナミクスはあまり変化しないことが示唆された。



## ヨウ素染色を利用したアミロイド線維ナノ構造の識別

理学研究科 博士後期課程 化学専攻

平松貴人、Ha Seongmin、増田裕輝、茶谷絵理

アミロイド線維はタンパク質凝集体の一種で、アルツハイマー病をはじめとする多数の疾患の原因物質である。アミロイド線維はクロス  $\beta$  構造と呼ばれる共通構造を持つが、しばしば構造的多形を示し、一種類のタンパク質でも多様な線維構造を形成することが知られている。更に線維構造と病態や感染性の間には強い相関があることが提唱されており、線維構造の研究はアミロイド病の分子的メカニズムの解明において必要不可欠である。今回我々は線維構造を調べるためのプローブとして、ヨウ素染色に注目した。ヨウ素は生体内に沈着したアミロイド線維を染色し、更に繊維表面の情報を与えることが報告されているものの、どのような線維構造に反応しているのかは明らかになっていない。そこで本研究では、インスリンアミロイド線維を用いて染色反応メカニズムの解明を試み、線維構造に対するヨウ素染色のプローブとしての有用性を評価した。

異なる3種類のアミロイド線維を作製しそれぞれをヨウ素染色すると、染色後の線維は異なる色調を示し、紫外-可視領域の吸収スペクトルの形状に明確な違いが見られた。これらのスペクトル形状は線維の核を増幅させた場合にも保存されたことから、ヨウ素はナノサイズの線維構造を識別していると考えられる。更にヨウ素染色した線維の偏光性評価から、ヨウ素が線維軸に対して平行に配向していることが明らかとなった。このような構造認識能は既存のプローブには見られないものであり、ヨウ素染色は線維構造を研究する上で有力なプローブになり得ると考えられる。

## アミノ酸挿入によるアミロイド $\beta$ の線維形成への影響

理学研究科 博士前期課程 化学専攻

山下和人、山本直樹、鏑木基成、茶谷絵理

アミロイド線維とはタンパク質の異常凝集体であり、これが生体内で凝集、沈着することで様々な疾患の発症につながると考えられている。アミロイド線維を形成する代表的なタンパク質であるアミロイド  $\beta$  タンパク質 ( $A\beta$ ) は、アルツハイマー病と深く関わりを持つと考えられている。しかし、 $A\beta$  の線維化機構の詳細については不明なことが多く、アルツハイマー病の根治治療のためにも  $A\beta$  の線維化機構の解明が重要な研究課題となっている。そこで本研究では、 $A\beta$  の様々な位置にグリシンを一残基のみを挿入した  $A\beta$  を作製し、アミロイド線維形成に与える影響を調べた。

本実験で用いる変異体を作製するために  $A\beta$  の大腸菌発現系を構築した。また、 $A\beta$  の N 末端領域の 2 位と 3 位の間にグリシンを挿入したもの (2-G-3) と中間領域である 21 位と 22 位の間に挿入したもの (21-G-22) について線維化の違いを調べたところ、それぞれの領域が線維化の特定の段階に寄与している可能性が示唆された (図 1)。今後、他領域も含めより詳細に調べることによって、 $A\beta$  の線維化機構についての知見を得、アルツハイマー病の抑制剤の研究などに貢献できると考えている。

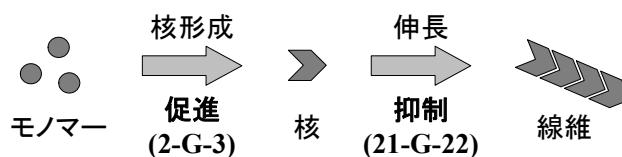


図 1. 各変異体の線維形成への影響



## アルミナの窒化処理による発光性 AION の作製とその光学物性

理学研究科 博士前期課程 化学専攻

源治伯洋宗、内野隆司

$\text{Al}_2\text{O}_3$  と  $\text{AlN}$  との反応で合成される AION(酸窒化アルミニウム)及びその透明焼結体は、その高い化学的安定性、耐熱性、透光性から耐熱材や希土類ドーブ発光体の母体としての応用が期待されている[1]。しかし、非ドーブ AION の発光挙動についてはまだ十分に調べられていない。そこで、本研究では誘導加熱装置を用いて、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  を窒素雰囲気下で加熱することにより AION を作製し、試料作製条件及びアニーリング条件が及ぼす AION の発光挙動への影響について調べた。

$\text{Al}_2\text{O}_3$  をカーボンるつぼを用いて窒素中で約 1900 °C の温度で誘導加熱することにより AION が主相である結晶が得られることが分かった。発光測定の結果、260 nm 励起で約 500 nm の位置にピークを有する発光バンドが観察された。様々な条件で作製した試料の発光スペクトルを比較した結果、格子定数の大きな AION ほど、発光ピークは長波長側に現れることが分かった。AION の格子定数は、AION 中の AlN 含有量と比例関係にあることが報告されていること[2]、及び窒素中で試料をアニールすることにより発光強度が増大したことより、500 nm の発光は、AION 中の窒素に由来する発光であると推察される。但し、500 nm の発光強度と格子定数の間には相関が見られなかった。従って、AION 中の窒素そのものが発光に寄与しているとは考えられず、窒素導入に伴って生じた何らかの欠陥構造により発光が生じていると予想される。

【参考文献】 [1] R. Xie, N. Hirosaki, X. Liu, T. Takeda and H. Li, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 201905 (2008).  
[2] N. Corbin, *J. Eur. Ceram. Soc.* **5**, 143 (1989).

## マルチフェロイック物質 CuO における超高速格子ダイナミクス

理学研究科 博士前期課程 物理学専攻

澤田幸宏、高原真幸、鄭旭光、守安毅、河本敏郎

CuO は  $T_{N2} = 230\text{K}$  と  $T_{N1} = 213\text{K}$  で二段階の磁気相転移を示し、 $T_{N1} < T < T_{N2}$  の温度領域で磁気秩序と強誘電秩序を併せ持つマルチフェロイック物質である。本研究では、CuO の超高速格子ダイナミクスを解明することを目的とし、フェムト秒レーザーを用いたポンプ・プローブ法によって、光誘起格子歪みの観測を行った。

透過光、反射光による2つのタイプの実験を行ったところ、観測された格子歪み信号はどちらの実験でも指数関数的緩和を示した。これらの緩和曲線に対して指数関数の和の式を用いてフィッティングを行い、緩和時間を求めたところ、透過光による実験では、2つの転移温度のまわりで緩和時間に階段状の変化が見られた。これは、転移温度で構造相転移が起こり、結晶構造が変化したことで、ポンプ光で作られた格子歪みの回復時間に変化が生じたためと考えられる。

一方、反射光による実験では、CuO が強誘電性を示す温度領域において、 $T_{N1}$  近傍で緩和時間が短くなる緩和成分があり、また、別の緩和成分では  $T_{N2}$  に近づくにつれて緩和時間が急激に長くなる結果が得られた。分極によるポンプ光の電場に対する応答が格子歪みの変化に大きく寄与していると考えられ、2つの転移点での相転移の過程の違いがこの結果の原因ではないかと考えられる。

## 強結合 S 波超伝導体 SrPt<sub>3</sub>P の単結晶育成と超伝導特性

<sup>1</sup>神大院理, <sup>2</sup>物材機構,

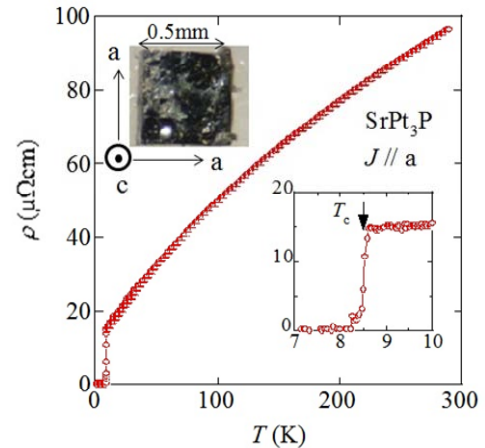
堀江基大<sup>1</sup>, 松岡英一<sup>1</sup>, 久保徹郎<sup>1</sup>, 小手川恒<sup>1</sup>, 藤秀樹<sup>1</sup>, 寺嶋太一<sup>2</sup>, 宇治進也<sup>2</sup>, 播磨尚朝<sup>1</sup>, 菅原仁<sup>1</sup>

極低温で電気抵抗がゼロになる物質を超伝導体という。超伝導体は、既に超伝導電磁石の線材として、研究分野や医療分野で日常的に使われているが、将来は送電ケーブルや通信技術などの幅広い応用が期待されている。しかし、実用化が進みつつある酸化物高温超伝導体や、最近注目されている鉄系超伝導体の超伝導機構など、超伝導現象には未解明の部分が多く残されている。本研究では新たな機構を持つ超伝導体を発見し、超伝導機構解明に一役買うことを目標としている。

最近、高山らにより SrPt<sub>3</sub>P が比較的高い超伝導転移温度 ( $T_c=8.4\text{K}$ ) を示すことが発見された[1]。しかし、これまでの報告は多結晶試料でしか行われておらず、単結晶試料を用いたより詳細な測定を行い超伝導特性を調べる必要がある。今回我々は本物質の単結晶試料作製に初めて成功し、磁気抵抗測定による相図の異方性などの超伝導特性を調べた。

図1は SrPt<sub>3</sub>P の電気抵抗の温度依存性を示す。残留抵抗比が約 9.6 の比較的良好な単結晶試料が得られた。発表では SrPt<sub>3</sub>P 単結晶育成と実験結果の詳細に加え、初めて合成に成功した類縁物質 RPt<sub>3</sub>P (R=Y,Ce,Pr,Nd) について報告する。

[1] T. Takayama *et al.*, Phys. Rev. Lett. **108**, 237001(2012).



## カシミール力の高感度測定装置開発

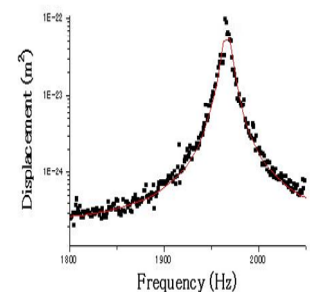
理学研究科 博士前期課程 物理学専攻

石川陽帆

〈目的〉本研究の目的はファブリペロー干渉計を用いて、カンチレバーに働くカシミール力を測定することである。カシミール力とは電磁波の零点エネルギーの粗密により 2 枚の金属板間に働く引力のことである。ナノマシンでは、デバイスの機械的特性からカシミール力の影響が無視できないと考えられる。そのため、ナノマシンの実用に向け、カシミール力の影響を具体的に調べる必要がある。

〈実験方法〉本研究においてカシミール力の検出にはファブリペロー干渉計を用いる。ファブリペロー干渉計は、ファイバーにレーザーを導光した際のファイバー端面での反射光とカンチレバー表面での反射光による干渉を利用する。カンチレバーの熱振動スペクトルからカンチレバーの固有振動数を決定することができる。また、熱振動スペクトルの面積よりカンチレバーのバネ定数を求めることができる。

〈実験結果〉ファブリペロー干渉計によって測定されたカンチレバーの熱振動スペクトルを図 1 に示す。図より 1.96 kHz にピークがみられる。また熱振動スペクトルのフィッティングよりカンチレバーのバネ定数  $k$  は  $k=2.81\text{ (N/m)}$ 、測定可能な力の最小値  $F_{\min}$  は  $F_{\min}=28.1\text{ (N)}$  という結果が得られた。発表では装置の構成、課題、今後の展望について説明する。



図・・・カンチレバーの熱振動スペクトル

## 巨大光学磁気電気効果を示す螺旋磁性体 $\text{CuB}_2\text{O}_4$ の ESR による研究

理学研究科 博士前期課程 物理学専攻

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>

荒川翔、大久保晋<sup>A</sup>、太田仁<sup>A</sup>、櫻井敬博<sup>B</sup>、有馬考尚<sup>C</sup>

$\text{CuB}_2\text{O}_4$  はメタホウ酸イオンと 2 価の銅イオンがつくる物質で正方晶の  $I42d$  に属する。磁性を担う  $\text{Cu}^{2+}$  には二種類のサイト A, B がある (図 1)。Cu(A) サイトは酸素がつくる正方形の中心に位置し、Cu(B) サイトは歪んだ八面体配位をとっている。またこの物質は逐次相転移が知られている。温度を下げていくと 20K 付近で磁化が立ち上がり、Cu(A) の磁気モーメントは反強磁性的に配列する。ただし  $c$  軸を向いた Dzyaloshinskii-Moriya (DM) ベクトルのためスピンは完全には反平行にはならない。a-b 面内に磁気容易軸がある傾角反強磁性を生じ、弱強磁性を示す。この温度領域でこの物質は巨大光学磁気電気効果を示す。磁化はさらに増加した後 9K 付近で突然減少し、 $c$  軸方向に伝播ベクトルを持つ螺旋磁性への転移する。我々はこの物質のダイナミクスと磁気異方性を調べる目的で ESR 測定を行った。傾角反強磁性を示す中間温度における角度依存性測定から磁気異方性を明らかにした。角度依存性から  $ab$  面が容易面であり、 $c$  軸が困難軸であることがわかった。さらに DM 相互作用の D ベクトルの大きさを見積もった。

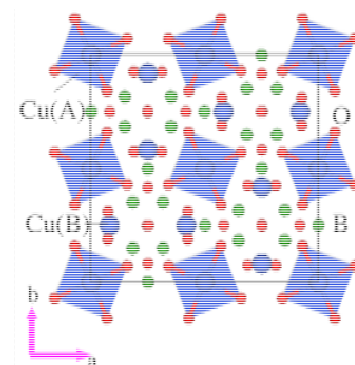


図 1:  $\text{CuB}_2\text{O}_4$  の結晶構造

## 六方晶化合物 $\text{RRh}_6\text{Si}_4$ (R=希土類) の多結晶育成と物性測定

理学研究科 博士前期課程 物理学専攻 神戸大院理<sup>A</sup>、研究基盤セ<sup>B</sup>、神戸大分子フォトセ<sup>C</sup>

藤井達也、本道千聖、大島章弘、松岡英一<sup>A</sup>、菅原仁<sup>A</sup>、櫻井敬博<sup>B</sup>、太田仁<sup>C</sup>

空間反転対称性のない物質が示す超伝導が注目されている中、2010 年に空間反転対称性のない六方晶化合物  $\text{CeRh}_6\text{Si}_4$  の合成が報告された[1]。本研究では  $\text{CeRh}_6\text{Si}_4$ 、及び Ce サイトを他の希土類 R で置換した  $\text{RRh}_6\text{Si}_4$  の多結晶試料をアーク溶解法で作製し、電気抵抗と磁化、及び比熱の測定から物性を調べた。図 1 は  $\text{RRh}_6\text{Si}_4$  の結晶構造を示している。

$\text{CeRh}_6\text{Si}_4$  の電気抵抗率  $\rho$  は室温から降温に従って減少し、金属的な振る舞いを示す。 $\text{CeRh}_6\text{Si}_4$  の磁化は室温から低温にかけて減少し、キュリーワイス則に従わない。このため  $\text{CeRh}_6\text{Si}_4$  中の Ce イオンは四価の状態にあると考えられる。 $\text{PrRh}_6\text{Si}_4$  の磁化率は、図 2 で示すように 6 K 以下で急増した。内挿図に示すように磁化の磁場依存性が 0.2 T 以下で急増し、それ以上で磁化が直線的に増加するため、6 K での磁化率の急増は弱強磁性転移によるものであると考えられる。 $\text{NdRh}_6\text{Si}_4$  の磁化率は 4 K 以下で急増した。内挿図に示すように 0.1 T で磁化が飽和する、つまり自発磁化が生じることから、4 K での磁化率の増加は強磁性転移によるものであると考えられる。

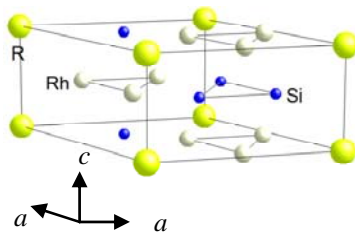


図 1:  $\text{RRh}_6\text{Si}_4$  の結晶構造

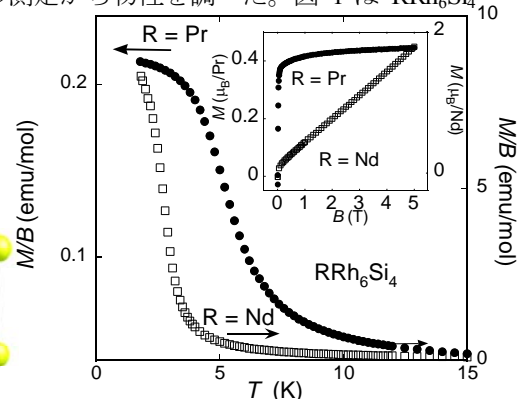


図 2:  $\text{PrRh}_6\text{Si}_4$  (黒丸) と  $\text{NdRh}_6\text{Si}_4$  (白四角) の磁化率の温度依存性 (内挿図: 磁化の磁場依存性)

[1] A. Lipatov *et al.*, J. Solid State Chem. **183** (2010) 829-843.

## RTi<sub>2</sub>Al<sub>20</sub> (R = La, Pr) の磁気抵抗とホール効果

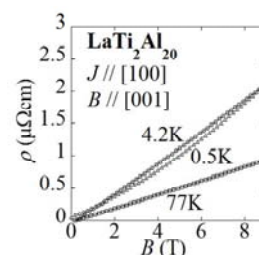
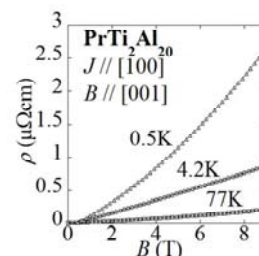
理学研究科 博士前期課程 物理学専攻  
Pham.D.C.Nhan, 永島壮太、松岡英一、菅原仁

希土類元素 Pr (プラセオジウム)を含む金属間化合物 PrTi<sub>2</sub>Al<sub>20</sub> は、 $T_C=2\text{K}$  で強四極子秩序を示しさらに  $T_C=0.2\text{K}$  で超伝導を示す、電子の有効質量が約  $16m_0$  ( $m_0$ : 自由電子の質量)の重い電子系物質であることから興味を持たれている[1]。これまで私たちの研究室ではこの物質の電子状態を明らかにするため、RTi<sub>2</sub>Al<sub>20</sub>(R=La,Pr) の純良単結晶を育成し、ドハース・ファンアルフェン(dHvA)効果測定を行ってきた[2]。しかし LaTi<sub>2</sub>Al<sub>20</sub> で観測されている主要なフェルミ面は PrTi<sub>2</sub>Al<sub>20</sub> では観測されていない。このような dHvA 効果測定の不十分さを補うため本研究では RTi<sub>2</sub>Al<sub>20</sub> (R=La,Pr) のホール効果と磁気抵抗測定を行った。

図は LaTi<sub>2</sub>Al<sub>20</sub> と PrTi<sub>2</sub>Al<sub>20</sub> のホール抵抗率の磁場依存性を示す。LaTi<sub>2</sub>Al<sub>20</sub> では 4.2K と 0.5K の間で大きな変化は見られないが、PrTi<sub>2</sub>Al<sub>20</sub> ではホール係数で 2 倍ほど増大することが明らかとなった。講演ではホール効果と磁気抵抗測定の詳細や電気抵抗の異方性について発表する。

[1]A.Sakai et al., J. Phys. Soc. Jpn. **81**, 083702 (2012).

[2]S. Nagashima et al., JPS Conf. Proc. **3**, 011019 (2014).



RTi<sub>2</sub>Al<sub>20</sub> (R=La,Pr) の  
ホール抵抗率の磁場依存

## ジケテンのアルデヒドへの不斉付加反応を用いる Podoblastin 類合成

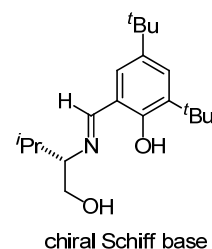
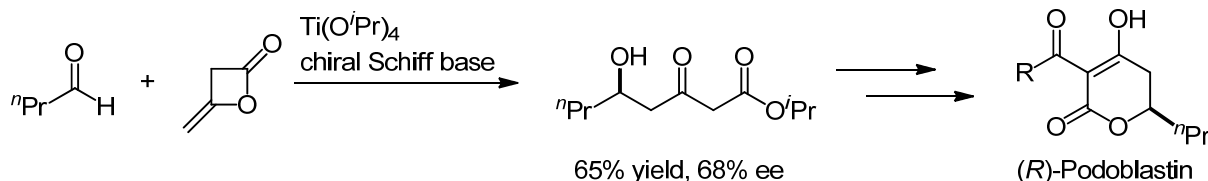
理学研究科 博士後期課程 化学専攻  
岩本 怜、林 昌彦

Podoblastin 類は、メギ科の植物より単離・構造決定された化合物群であり、イネいもち病の防除活性を示すことが知られている。現在、光学活性な Podoblastin 類の全合成は 1 例のみ報告されているが、骨格構築に多段階が必要であるために効率の面で問題があった。<sup>1</sup> 今回、当研究室で開発したチタン-Schiff 塩基配位子系によるジケテンのアルデヒドへの不斉付加反応<sup>2</sup>を用いることにより、調達容易な原料から、短段階での Podoblastin 類の合成を試みた。

種々の検討を行い、光学活性な中間体を 65%収率、68% ee で得た。今後、得られた中間体を光学分割により光学純度を高め、Podoblastin 類の合成を行う。

<sup>1</sup> Ichimoto, I.; Machiya, K.; Kirahata, M.; Ueda, H. *J. Pesticide Sci.* **1988**, *13*, 605.

<sup>2</sup> Hayashi, M.; Inoue, T.; Miyamoto, Y.; Oguni, N. *Tetrahedron*, **1994**, *50*, 4385.



## ポリマー中の PbS コロイド量子ドットにおける磁気光学特性

工学研究科 博士前期課程 電気電子工学専攻  
 神戸大院工<sup>1</sup>、神戸大研究基盤セ<sup>2</sup>、神戸大分子フォトセ<sup>3</sup>  
 芝川忠慶、廣田舞<sup>1</sup>、原田幸弘<sup>1</sup>、喜多隆<sup>1</sup>、櫻井敬博<sup>2</sup>、太田仁<sup>3</sup>

PbS コロイド量子ドット(CQD)は可視から近赤外領域の波長域で動作する光電子デバイスへの応用が期待されている。比表面積の大きい CQD では、宿主材料による表面状態の制御によって電子状態が変化する。本研究では、ポリマー濃度によって表面状態を制御した、ポリマー膜中の PbS CQD の電子状態を磁場下における励起子発光から明らかにすることを目的とした。ポリメタクリル酸メチル(PMMA)に埋め込まれた PbS CQD 膜は、平均粒径 2.2 nm の PbS CQD と PMMA を溶解したトルエン溶液をガラス基板上に滴下することによって作製した。図 1 に、PMMA 濃度 1 wt%における PbS CQD のフォトルミネッセンス(PL)スペクトルの磁場強度依存性を示す。0 T から 5 T で PL ピーク強度が約 50 %減少した結果は、PbS CQD 表面における無輻射再結合過程が支配的なトラップ準位の寄与を示唆している。発表では磁場の変化による発光強度のヒステリシス性と磁化特性も併せて報告する。

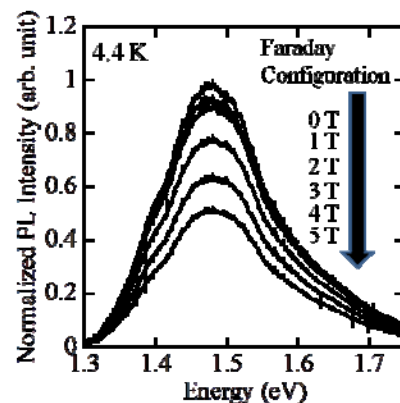


図 1. Faraday 配置における磁気 PL スペクトルの磁場依存性。

## 「山田錦」の心白や粒大に関する QTL 解析

農学研究科 博士前期課程 資源生命科学専攻<sup>1</sup>、  
 農業生物資源研究所<sup>2</sup>、東京大学大学院農学生命科学<sup>3</sup>  
 岡田 聡史<sup>1</sup>、末廣 美紀<sup>1</sup>、江花 薫子<sup>2</sup>、堀 清純<sup>2</sup>、小野木 章雄<sup>3</sup>、岩田 洋佳<sup>3</sup>、山崎 将紀<sup>1</sup>

イネの品種の内、玄米粒の中心付近に白く濁った組織が形成されることがある。この組織を心白といい、心白が多く発現する「山田錦」のような品種は日本で日本酒の醸造に利用されることが多い。また、日本酒の醸造に適したイネの特性は心白の存在以外にも玄米粒が大きいことがあげられる。これらの特性は日本酒の醸造工程の初期に大きな影響を及ぼすため、酒米品種を育成する上では重要な選抜形質となっている。しかし、これらの特性に関して酒米を使用した遺伝解析の報告は少ないというのが現在の状況であり、より良い酒米品種の育成にはこれらの遺伝的な情報は必要不可欠となってきている。粒大や心白は量的形質と呼ばれており、複数の遺伝子によって制御されていると考えられている。このような量的形質を制御する染色体上の領域を Quantitative Trait Loci(QTL)と呼んでいる。本研究では、心白や粒大を制御している QTL を推定することを目的とし、「コシヒカリ」と「山田錦」を交配親とした交雑集団を用いて QTL 解析を行った。その結果から心白と粒大の関係について考察したので、報告する。



図：「コシヒカリ」と「山田錦」の玄米粒



## ディーゼル機関から排出された粒子状物質の RBS 分析

海事科学研究科 博士前期課程 海事科学専攻

永井 翔、久柴 尚裕、段 智久、谷池 晃、古山 雄一

イオンビーム分析の一つである RBS 分析は、高エネルギーに加速したイオンを固体試料に入射し、試料中の原子核との弾性散乱によるイオンのエネルギー損失を測定することで、試料の組成を非破壊的に分析する方法である。この手法を環境試料の一つである、ディーゼル機関から排出される粒子状物質(Particulate Matter : PM)分析に適用した。

ディーゼル機関は物流や交通の手段として幅広く用いられており、また二酸化炭素の排出量が少ないため、地球温暖化の抑制にもつながる。一方、ディーゼル機関から排気される PM は環境に対して負荷となっている。特に PM に含まれるサルフェートは機関各部の腐食摩耗を促すだけではなく、人体に対して多大な健康被害をもたらす。サルフェートは燃料中の硫黄含有率に大きく左右されるので、硫黄含有率を 0.08%、3.5%、5.0%、8.0%と 4 つの場合の燃料を用いてディーゼル機関運転を行った。

本研究では、4 つの異なる硫黄含有率燃料を用いて排出された PM を採取し、試料とした。硫黄の面密度を PM の主成分である炭素の面密度で規格化した S/C にて、使用燃料ごとに PM を評価した。図 1 に燃料中の硫黄含有率に対する PM の S/C を示す。いずれの試料においても、S/C は燃料中硫黄含有率に従って増加している。本発表にて、PM 分析結果について詳細に説明する。

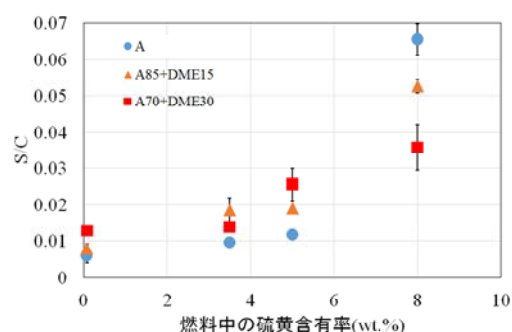


図 1 各使用燃料の硫黄含有率に対する S/C

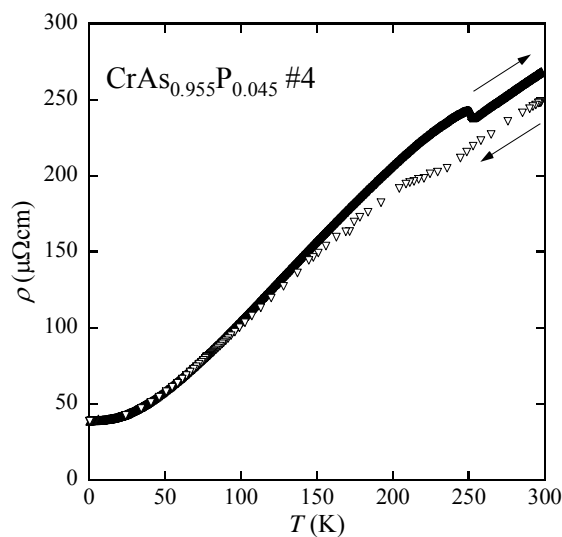
## CrAs の P 置換効果

理学研究科 博士前期課程 物理学専攻

西脇大平、岩下晃大、小手川恒、藤秀樹、松岡英一、菅原仁

CrAs はヘリカル磁性 (転移温度  $T_N = 265$  K、常圧) と圧力誘起超伝導 (転移温度 / 圧力,  $T_C = 2.2$  K /  $P_C = 0.7$  GPa) を示す物質である [1]。磁性と超伝導の競合・共存の問題は強相関化合物の研究において中心的なテーマであり、CrAs はその研究が可能な希少な物質である。

今回、私たちは CrAs をベースに、常圧で超伝導転移を示す物質を探索する目的で、As サイトの一部を、同属元素である P へと置換した  $\text{CrAs}_{1-x}\text{P}_x$  ( $x = 2, 4, 4.5, 5, 6\%$ ) の単結晶試料を育成し、電気抵抗を測定した。その結果、P 濃度の増大に伴い、ヘリカル磁性転移温度の低下が確認された。しかし、転移温度には試料依存性が大きく、また、期待されていた常圧での超伝導転移は見られなかった。公演では、その詳細について報告する。



[1] H. Kotegawa, S. Nakahara, H. Tou, and H. Sugawara, J. Phys. Soc. Jpn. **83**, 093702 (2014)

## マイクロコイル ESR 測定技術の圧力下への応用

理学研究科 博士前期課程 物理学専攻、研究基盤セ<sup>A</sup>、神戸大分子フォトセ<sup>B</sup>、東大物性研<sup>C</sup>、川崎航平、大道英二、櫻井敬博<sup>A</sup>、大久保晋<sup>B</sup>、太田仁<sup>B</sup>、松林和幸<sup>C</sup>、上床美也<sup>C</sup>

圧力は電子間の相互作用を連続的に変化できる重要なパラメーターであり、ときに興味深い相転移を誘起すると期待される。圧力下 ESR は電子状態の大きな変化が期待できるこうした圧力下において電子状態をミクロスコピックに観測できる非常に有効な手段である。これまでにいくつかの圧力 ESR 測定装置が開発されているが、2 GPa 以上で十分な感度を持つ装置はほとんどないため、本研究では 2 GPa 以上で十分な感度をもつ ESR 装置を開発することを目的とする。

圧力セルは内径 5φ、外径 28φの内層 NiCrAl、外層 CuBe のハイブリッド圧力セルを用いた。右図は測定装置の模式図である。試料空間には外部磁場に対して垂直方向に振動磁場を与えられるように配置したミニコイルと圧力を較正するための AC コイルを入れる。今回、最大で 2.3 GPa での圧力下で ESR を観測することに成功した。感度は  $1.2 \times 10^{12}$  spins/G と見積もられた。ロックイン検出を導入することにより更なる感度向上も可能である。講演ではこれらの詳細について報告する。

[1] H. Mahdjour *et al.*, Rev. Sci. Instrum. 57 (1986) 1100.

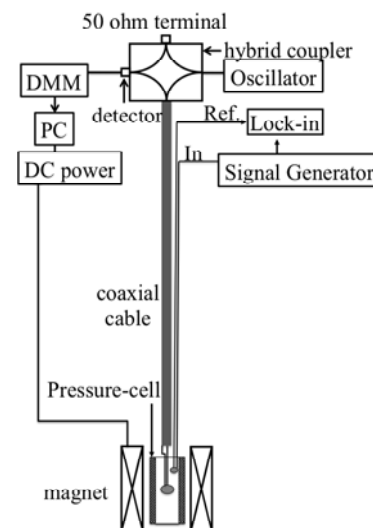


図 装置の模式図

## 青色光/UV-A によるダイズ ELIP 遺伝子の転写調節機構

農学研究科 博士前期課程 生命機能科学専攻  
北條昭弘、桑本知、宇野知秀、金丸研吾、山形裕士

ダイズ ELIP (early light-inducible protein) 遺伝子 (*GmELIP*) の発現は青色光/UV-A 照射により特異的に誘導される。*GmELIP* プロモーター中の GT-1-like box と G box の 2 つのシスエレメントが青色光/UV-A 応答に必要なかつ十分な制御配列である。転写因子 GmGT-1 がこれら両シスエレメントに結合することを既に報告したが G-box 配列は bZIP 型転写因子の標的配列でもある。そこで、今回は青色光/UV-A による *GmELIP* の発現誘導における bZIP 型転写因子の機能を解析した。ダイズ光独立栄養培養細胞 (SB-P 細胞) 中の *GmELIP* の UV-A による発現誘導はシクロヘキシミドによって強く阻害されたことから、この過程には新たなタンパク質合成が必要であることが示唆された。DNA マイクロアレイ分析による網羅的解析により、UV-A 照射によって発現が誘導される遺伝子として、二種の bZIP 型転写因子 GmbZIP36 と GmbZIP69 が見出された。RT-PCR/qPCR 分析では *GmbZIP36* は *GmELIP* に先んじて UV-A により発現が誘導されたことから、*GmbZIP36* が UV-A による *GmELIP* 発現誘導を調節することが示唆された。一方、シロイヌナズナの AtGT-1 分子中の Thr<sup>133</sup> は赤色光/遠赤色光シグナルによりリン酸化を受け、標的配列への結合が強くなることが報告されているが、それに対応する GmGT-1 分子中の Thr<sup>115</sup> を擬似リン酸化した組換え GmGT-1 (T115D) の上記の両シスエレメントへの結合能は変化しなかったことから、青色光/UV-A と赤色光/遠赤色光シグナル伝達における GmGT-1 と AtGT-1 の機能は異なることが示唆された。

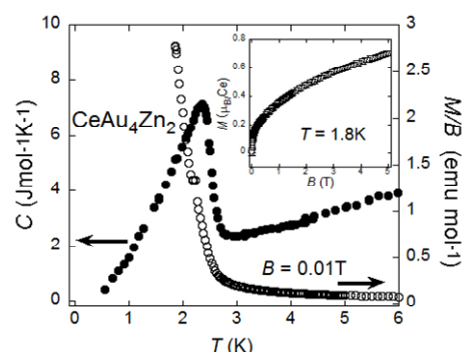
## RAu<sub>4</sub>Zn<sub>2</sub> (R = Ce, Pr, Nd) の試料合成及び物性測定

理学研究科 博士前期課程 物理学専攻, 神戸大理<sup>A</sup>, 神戸大院理<sup>B</sup> 神戸大研究基盤セ<sup>C</sup>,  
神戸大分子フォトセ<sup>D</sup>

中村翔, 久保智也<sup>A</sup>, 菅原仁<sup>B</sup>, 櫻井敬博<sup>C</sup>, 太田仁<sup>D</sup>, 松岡英一<sup>B</sup>

我々は新奇な超伝導や磁性を示す新物質を探索し、純良結晶の育成に取り組んでいる。2013年に Birgit Gerke らによって正方晶化合物 RAu<sub>4</sub>Zn<sub>2</sub> (R = Ca, Ce, Pr, Nd) の合成と 2.5 K までの磁化測定がなされた[1]。本研究では、CeAu<sub>4</sub>Zn<sub>2</sub>, PrAu<sub>4</sub>Zn<sub>2</sub>, NdAu<sub>4</sub>Zn<sub>2</sub> に対して 0.5 K までの電気抵抗と比熱の測定、及びより詳細な磁化測定をおこなうと共に、この系の物質の R サイトを別の希土類元素に置換した新物質の合成を試みた。

右図に CeAu<sub>4</sub>Zn<sub>2</sub> の比熱及び磁化率の温度依存性を示す。比熱には T<sub>C</sub> = 2.4 K で明確なピークが見られる。これらは何らかの相転移に対応すると考えられる。磁化率の温度依存性が T<sub>C</sub> 以下で強磁性的に増大する一方で、内挿図に示す磁化の磁場依存性は 5 T でも飽和に達しない。このため T<sub>C</sub> 以下での相転移が単純な強磁性転移でない可能性がある。講演では T<sub>C</sub> での相転移の性質を議論すると共に、CeAu<sub>4</sub>Zn<sub>2</sub> の粉末配向試料の磁化測定による磁気異方性の評価によって予想される結晶場準位についても議論する。



[1] B. Gerke et al., Z. Anorg. Allg. Chem. **2013**, 639, (14), 2575-2580.

CeAu<sub>4</sub>Zn<sub>2</sub> の比熱及び磁化の温度依存性

内挿図は転移温度以下での磁化の磁場依存性

## 金属ナノキャップを有する希土類ドーブ Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> アップコンバージョンナノ粒子の開発

工学研究科 博士前期課程 電気電子工学専攻

山本薫、曾和俊二、今北健二、青木画奈、藤井稔

アップコンバージョン (UC) は長波長光を短波長光に変換する現象であり、バイオイメージングや太陽電池の波長変換層への応用が期待されている。本研究では、UC ナノ粒子に金属ナノキャップを形成した新しいタイプの複合 UC ナノ粒子を開発し、金属ナノキャップの表面プラズモン励起による UC の増強を実現する。

図 1 に作製した複合 UC ナノ粒子の TEM 像を示す。中心に直径約 130 nm の Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ナノ粒子が観察され、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ナノ粒子の周囲に約 10 nm の SiO<sub>2</sub> シェルが形成されている。またナノ粒子の上側に膜厚 20 nm の銀ナノキャップが形成されている。図 2 に銀ナノキャップを有する単一ナノ粒子の散乱と UC スペクトルを示す。ナノキャップ構造特有の electric dipole mode と magnetic dipole mode の 2 つの表面プラズモン共鳴ピークが観測されている。また、550 nm 付近と 670 nm 付近に UC が観測されている。30 個以上の単一ナノ粒子について、銀ナノキャップが発光強度に及ぼす影響を調べたところ、平均で 550 nm 付近の発光が 23 倍、670 nm 付近の発光が 48 倍増強することが明らかになった。

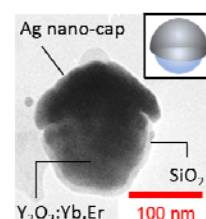


Figure 1. TEM image of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Yb,Er@SiO<sub>2</sub> nanoparticle with Ag nano-cap

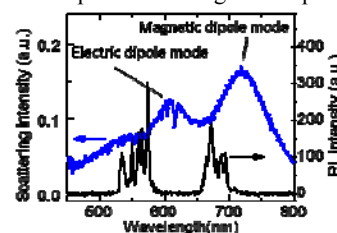


Figure 2. Scattering (blue) and upconversion (black) spectra of nanoparticle with Ag nano-cap



## 紅茶による筋肉細胞への GLUT4 細胞膜移行促進機構の解明

農学研究科 博士前期課程 生命機能科学専攻

長野智哉、林原香織、山下陽子、芦田均

【目的】紅茶は、高血糖の予防に寄与することが知られている。その作用機構として、わたしたちは、筋肉における糖輸送担体 4 型 (GLUT4) の細胞膜移行を介してことを明らかにした。その有効成分には、紅茶に多く含まれるポリフェノールが関与していると推測されるが、紅茶ポリフェノール (BTP) での検証には至っていない。本研究では、BTP が L6 筋管細胞での GLUT4 細胞膜移行におよぼす効果とその作用機構解明を目的とした。【方法】L6 筋管細胞に BTP (0.1-10  $\mu\text{g/ml}$ )あるいはテアフラビン(1-100 nM) を作用させた 15 分後に、 $[\text{3H}]\text{-2-deoxy-glucose}$  (2DG)を負荷し、細胞内への 2DG 取り込み量を測定した。BTP を上記と同様の条件で作用させた 15 分後にタンパク質を回収し、GLUT4 の細胞膜移行とそのシグナル伝達経路であるインスリン経路と AMPK 経路の活性化におよぼす効果を検討した。【結果と考察】BTP は、濃度依存的に L6 筋管細胞への糖取り込みを増加させ、1  $\mu\text{g/ml}$  で溶媒対照に対し有意であった。このとき、インスリン経路と AMPK 経路の両方が活性化を介して、GLUT4 の細胞膜移行を促進させた。また、BTP はグリコーゲン合成酵素キナーゼ 3 のリン酸化を促進し、細胞内でのグリコーゲン蓄積量を増加させた。BTP の主要成分であるテアフラビンを作用させたところ、BTP と同様に GLUT4 膜移行を介し、糖取り込みが促進された。これらのことから、BTP は、インスリン経路と AMPK 経路の両方の経路の活性化を介して GLUT4 の細胞膜移行を促進させ、高血糖の予防に寄与し、テアフラビンがその有効成分の一つであると考えられた。

## 単層カーボンナノチューブ-イオン液体複合フィルムの

### 増強ゼーベック効果

工学研究科 博士前期課程 応用化学専攻

堀家匠平、小柴康子、三崎雅裕、石田謙司

クリーンなエネルギー源として工場・住宅や人体などの排熱を利用する熱電変換素子が注目されている。本研究では、単層カーボンナノチューブ (SWCNT) - イオン液体複合フィルムの熱電変換能を検討した。SWCNT を石英基板上に成膜し、イオン液体 1-Ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl) imide ([Emim][TFSI]) を滴下、加熱することで SWCNT 膜中に含浸させ複合フィルムとした。

熱起電力の尺度となるゼーベック係数は、SWCNT 原試料 75  $\mu\text{V/K}$  であったのに対し、[Emim][TFSI] を添加した試料では 115  $\mu\text{V/K}$  まで向上した。膜の導電率も[Emim][TFSI] 添加により 6 S/cm から最大 35 S/cm に向上した。

一般的に導電率とゼーベック係数の向上は両立しないが、本素子では CNT/イオン液体界面における複雑な相互作用により新たな効果が生じていると考えられる。発表では、この新規増強メカニズムをインピーダンス分光のデータと併せて考察する。

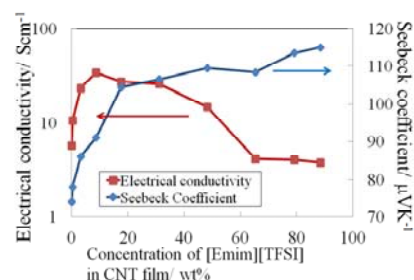


Fig. 1 Electrical conductivity and Seebeck coefficient of SWCNT and [Emim][TFSI] film at 298 K.

## 多価イオン照射による酸化エルビウム $\text{Er}_2\text{O}_3$ の発光

理学研究科 博士前期課程 物理学専攻、核融合科学研究所<sup>A</sup>

佐々木康二、宮本貴裕、櫻井誠、坂上裕之<sup>A</sup>、加藤太治<sup>A</sup>

多価イオンとは、中性原子から2個以上の電子を剥ぎ取った正のイオンのことを指す。非常に大きな内部エネルギーを持ち、固体表面に入射した場合にはナノメートルスケールで表面改質をおこなうことができる。

試料に用いた酸化エルビウム  $\text{Er}_2\text{O}_3$  は、核融合炉ブランケット冷却器コーティング材として注目され、発光スペクトルが結晶性により変化することが知られている。また電子線、イオンビーム等さまざまなプローブで発光スペクトルの取得がなされている[1]。

本研究では電子ビーム型多価イオン源 (Electron Beam Ion Source) Kobe-EBIS により生成したアルゴン多価イオン  $\text{Ar}^{6+}$  を酸化エルビウム試料に照射し、ポリクロメーターを用いて分光測定をおこなった。既に取得されているアルゴン一価イオン  $\text{Ar}^+$  照射時の発光スペクトル[2]と異なる結果が得られたのでこれを報告する。

[1] T. Tanaka et al., J. Nucl. Mater. 417, 794 (2011)

[2] D. Kato et al., Plasma Fusion Res. 7, 2405043 (2012)

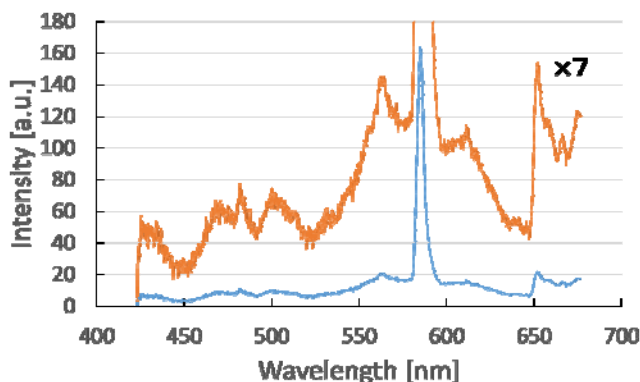


図1  $\text{Ar}^{6+}$ 照射時の  $\text{Er}_2\text{O}_3$  焼結体の発光スペクトル

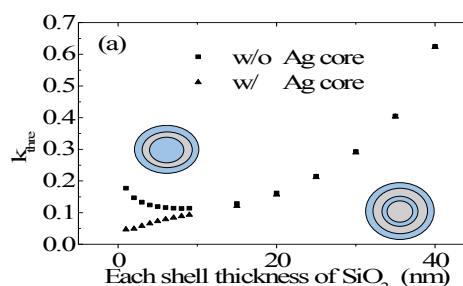
## 利得媒質層を含むプラズモニック多層膜粒子の 表面プラズモン増幅特性

工学研究科 博士前期課程 電気電子工学専攻

大瀬昌明、今北健二、藤井稔

利得媒質中の金属微粒子では、プラズモンエネルギーの損失が利得媒質により補償され、表面プラズモンの増幅(SPASER)が起こることが知られている。光の回折限界よりも微小な領域で光を増幅することが可能であり、バイオイメージング等への応用が期待されている。本研究では、Mie 散乱理論を用いて金属と利得媒質を交互に積層した多層膜粒子の表面プラズモン増幅特性を調べることを目的とした。金属はAgを、利得媒質はGain material をドーピングした  $\text{SiO}_2$  をそれぞれ仮定し、Mie 散乱理論を用いて粒子に平面波を入射した際の光学特性を計算した。利得媒質層の屈折率は  $1.5+ik$  とした。kは正の値であれば散逸を、負の値であれば増幅を表している。プラズモンの共鳴波長においてkを負の値で小さくしていくと特定の増幅閾値 ( $k=k_{\text{thre}}$ ) において散乱断面積が著しく増大することが知られている。図(a)

に利得媒質層の膜厚を変化させたときの増幅閾値の絶対値を示す。銀のコアが存在する粒子では銀のシェルのみ粒子と比較して利得媒質の膜厚が10nm以下の領域で  $k_{\text{thre}}$  が小さくなっている。このことからコアシェル間のプラズモンのモードの相互作用により  $k_{\text{thre}}$  が低下することがわかる。



## 卵殻膜由来ペプチドによる血糖上昇抑制効果

農学研究科 博士前期課程 生命機能科学専攻

田中裕基、竹中慎治、山下陽子、芦田均

【目的】卵殻膜には、創傷治療効果が認められているが、水に難溶性であるため機能性材料としての有効利用には至っていない。私たちは、先行研究において卵殻膜ペプチドの調製に成功した。本研究では得られた卵殻膜ペプチドを用い、その機能性を研究した。【方法】<耐糖能試験>ICR マウスに水もしくは卵殻膜ペプチドを50、100 mg/kg BWで腹腔内あるいは、経口投与した。投与1時間後に1 g/kg BWのグルコースを負荷し、0、15、30、60、ならびに120分後の血糖値を測定した。<糖取り込み試験>L6筋管細胞に水、100 nMのインスリンあるいは、31.3、62.5、125、250 µg/mlの卵殻膜ペプチドを2時間作用させ、次に1 mMのデオキシグルコースを添加し、細胞内へ取り込ませた。その後、細胞を溶解させ液体窒素により凍結し、活性測定まで保存した。【結果】<耐糖能試験>卵殻膜ペプチドを、腹腔内あるいは、経口投与すると、糖負荷後の血糖上昇が濃度依存的に抑制された。特に、100 mg/kg BW投与群ではグルコース投与後30分における血糖上昇が水投与群に比べ有意に抑制された。<糖取り込み試験>卵殻膜ペプチドは、L6筋管細胞において濃度依存的に糖の取り込み量を上昇させ、62.5 µg/ml以上の濃度では水に比べ有意であった。【結論】卵殻膜ペプチドをマウスに投与すると食後高血糖抑制作用を示すことが明らかとなった。また、卵殻膜ペプチドがL6筋管細胞の糖の取り込みを上昇させた。よって、卵殻膜ペプチドによる食後高血糖抑制効果は、筋肉における糖取り込み促進作用を介して発揮されることが示唆された。

## 発酵茶が脂肪の蓄積に及ぼす効果とその作用機構

農学研究科 博士前期課程 応用生命科学

王 柳青、山下 陽子、芦田 均

【目的】私達の先行研究において、ウーロン茶、紅茶、プーアル茶を飲水させると、筋肉における糖輸送担体の膜移行促進によって、血糖調節に寄与することを報告した。しかし、発酵茶が肥満や脂肪蓄積抑制に及ぼす作用機構の詳細はまだ十分に明らかではない。【方法】茶の抽出は、2gの茶葉を熱水で洗浄後、100 mlの熱水で2分間抽出した。茶に含まれる主要なカテキン含量はLC/MS-MS (4000 Q TRAP)で測定した。抽出した茶あるいは水をICRマウスに自由飲水させ、普通食で1週間の飼育し、血漿ならびに各脂肪組織を抽出した。血漿脂質マーカーとアディポネクチンは、市販キットを用いて測定した。腸間膜脂肪から抽出した遺伝子とタンパク質を用いて、脂肪分化あるいはエネルギー代謝に関わる分子マーカーの発現量を検討した。【結果】発酵茶を1週間飲水させると、体重には影響を及ぼさないものの、脂肪の蓄積量と血中コレステロール値が有意に減少した。その作用機構には、エネルギー代謝に関わるAMPKのリン酸化促進、UCP1の発現上昇が関与していることが明らかとなった。また、発酵茶で、脂肪分化に関わるPPAR $\gamma$ とC/EBP $\alpha$ の発現が減少した。これらの効果は、特に紅茶で強かった。茶葉中のカテキン類を測定したところ、紅茶ではカテキン重合体のテアフラビン類の含量が顕著に高いことが明となった。【考察】以上の結果から、発酵茶は、AMPKの活性化を介してエネルギー代謝を促進し、脂肪分化に関わるマーカーを抑制することで脂肪蓄積抑制に寄与していることが明らかとなった。

## 新奇の六方晶化合物 $\text{RERh}_6\text{Ge}_4$ (RE=Rare Earth) の物性

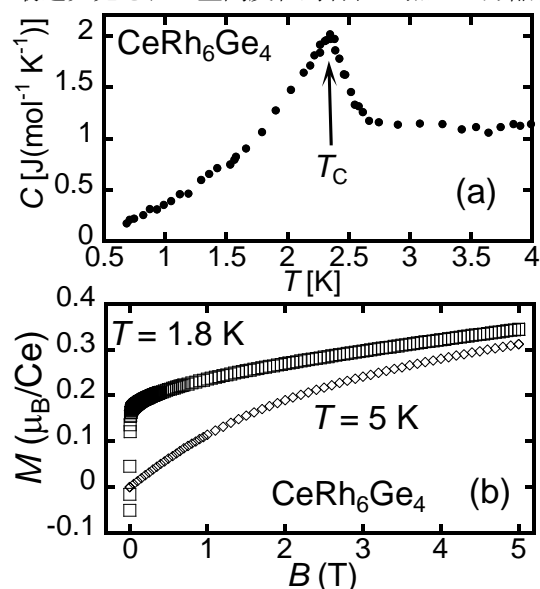
理学研究科 博士前期課程 物理学専攻 神戸大院理<sup>A</sup> 研究基盤セ<sup>B</sup> 神戸大分子フォトセ<sup>C</sup>  
 本道千聖、藤井達也、大島章弘、松岡英一<sup>A</sup>、菅原仁<sup>A</sup>、櫻井敬博<sup>B</sup>、太田仁<sup>C</sup>

空間反転対称性の無い結晶構造を持つ超伝導体が最近、物性物理学の分野で注目されている。このような構造を持つ超伝導体は、従来の超伝導体にはない新規の電磁気的性質が現れると期待されているからである。我々は、上記のような超伝導体を発見することを目的として、最近発見された空間反転対称性の無い六方晶化合物  $\text{RERh}_6\text{Ge}_4$  [1] の多結晶試料をアーク溶解法で作製し、電気抵抗率、磁化、比熱の測定により基礎物性を調べた。

図(a) に  $\text{CeRh}_6\text{Ge}_4$  の比熱の温度依存性を示す。比熱のグラフから、この試料では  $T_c = 2.3$  K で相転移を示すことが確認できる。図(b) に示した磁化の磁場依存性から分かるように、 $T_c$  より高温である 5 K では見られなかった自発磁化が 1.8 K で現れている。このことから、 $\text{CeRh}_6\text{Ge}_4$  は  $T_c$  で強磁性転移を起こすことが分かる。また  $\text{DyRh}_6\text{Ge}_4$  の場合、磁化率が  $T_N = 5$  K でカスプを示すことから、 $\text{DyRh}_6\text{Ge}_4$  は  $T_N$  で反強磁性転移を起こすと考えられる。

発表では他の  $\text{RERh}_6\text{Ge}_4$  での物性測定の結果についても述べる予定である。

[1] D. Voßwinkel *et al.*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* (2013), **639**, 2623.



## *AtNAS1* プロモーター中の NO 応答性シスエレメントの解析

農学研究科 博士前期課程 生命機能科学専攻

打田拓也、小原達矢、矢野俊介、土井萌子、宇野知秀、金丸研吾、山形裕士

一酸化窒素 (NO) は植物において根の伸長や鉄の取り込み、気孔の開鎖、植物ホルモンのシグナル伝達、病原菌感染や非生物学的ストレスに対する適応応答等の様々な生理的過程に関与する重要なシグナル伝達分子である。動物に比べ、植物における NO シグナル伝達や遺伝子発現調節機構には不明な点が多い。本研究では、NO による植物の遺伝子発現調節機構を転写レベルで明らかにすることを目的とした。シロイヌナズナの光独立栄養培養細胞 (T87 細胞) を用いた DNA マイクロアレイ解析により、NO によって発現が強く誘導される遺伝子としてニコチアナミン合成酵素遺伝子 1 (*AtNAS1*) が見出された。*AtNAS1* プロモーターの部分配列と GUS レポーター遺伝子の融合遺伝子を T87 細胞のプロトプラストに PEG 法で導入し、100  $\mu\text{M}$  ニトロプルシドナトリウム (SNP、NO 発生剤) で 3 時間処理後、GUS 活性を測定する一過的発現解析により、*AtNAS1* の翻訳開始コドンの上流-94~-82 塩基の配列 (GCGAGGGTTAAAG) が *AtNAS1* の NO 応答に必要なかつ十分な配列 (NO-responsive element, NORE) として同定された。この配列は転写因子 GT-1 の標的配列を含んでいた。大腸菌で発現、精製した組換え AtGT-1 は NORE に強く結合し、その結合には GGTTAA 配列が重要であることを EMSA により明らかにした。以上より、AtGT-1 が *AtNAS1* の NO 応答に関与していることが示唆された。一方、5 mM SNP で処理した組換え AtGT-1 の NORE への結合能は 14% 低下したことから、AtGT-1 の NORE への結合が S-ニトロシル化により調節されている可能性が示唆された。

## ソルガムにおけるストライゴラクトン水酸化反応の

### 立体特異性と位置選択性の解析

農学研究科 博士前期課程 生命機能科学専攻

石輪俊典、上野琴巳、中寫瞳、水谷正治、滝川浩郷、杉本幸裕

[目的] ストライゴラクトン(SL)は根寄生植物の種子発芽刺激物質として様々な植物の根滲出液から単離同定されている。ソルガムの根滲出液からは、5-deoxystigol (5-DS)、sorgomol が見出されている。我々は、ソルガムが投与された 5-DS を体内に取り込み sorgomol に水酸化して分泌するばかりでなく、合成 SL の GR24 をも水酸化すること、また、*Striga gesnerioides* が他の根寄生植物とは異なり SL に対して高度な構造要求性を示すことを見出している。本研究ではソルガムが変換した GR24 の水酸化物を同定し、水酸化反応の立体選択性と位置選択性を明らかにするとともに、生成物の *S.gesnerioides* 種子に対する発芽刺激活性を評価した。

[結果および考察] LC-MS 分析の結果、GR24 の 4 種の立体異性体のうちソルガムによって最も水酸化されやすい異性体は 2'-*epi*-GR24 であり、次いで GR24、*ent*-2'-*epi*-GR24、*ent*-GR24 の順であることがわかった。考えられる水酸化 GR24 標品を調製しクロマトグラフィーの挙動を比較した結果、GR24 と 2'-*epi*-GR24 は主に 7 位が、*ent*-GR24、*ent*-2'-*epi*-GR24 は主に 4 位が水酸化されていることが判明した。この結果から、ソルガムは GR24 の C 環の立体を認識し、位置選択的に水酸基を導入していることが示された。このうち *ent*-2'-*epi*-GR24 の水酸化代謝物に *S.gesnerioides* の種子発芽を誘導する活性を確認した。

## DNA 修復・損傷応答におけるクロマチン構造ダイナミクスの解析

理学研究科 博士後期課程 生物学専攻

各務恵理菜、中西正哉、酒井 恒、菅澤 薫

生体内で DNA はクロマチンと呼ばれる高次構造を形成しており、ヒストン修飾やクロマチンリモデリング因子などの協調的な作用により、その構造を変化させ、遺伝子発現を制御している。このようなクロマチン構造変化は転写のみならず、DNA 修復など、他の核機能の制御においても重要な役割を担うことが予想されるが、未解明な部分が多く残されている。特に、細胞にとって DNA 損傷がゲノム中のどこで、いつ起こるか予測することは困難であり、DNA 修復の際には特別なクロマチン構造制御機構が関与する可能性が考えられる。

主要な DNA 修復機構の一つであるヌクレオチド除去修復は、紫外線や化学変異原などによって生じるさまざまな塩基損傷を除去する。我々はその開始段階で損傷認識を担う XPC や DDB2 を標的としたクロマチン免疫沈降を行うことにより、これらの損傷認識因子が結合したクロマチン領域から遺伝子発現の活性化に関わるある種のアセチル化ヒストンが排除されていることを見出した。そこで、DNA 損傷認識過程におけるクロマチン高次構造制御をより詳細に明らかにするため、局所紫外線照射と生細胞イメージングを組み合わせたシステムを用いて検討を行った。その結果、実際にヒストン脱アセチル化酵素が XPC の損傷部位へのリクルートを制御している可能性が示唆された。このシステムを用いて、損傷認識因子のリクルートに対する他のヒストン修飾酵素や DNA メチル化酵素の影響、さらにこれらの酵素自体の DNA 損傷時の挙動についても検討しており、DNA 修復・損傷応答におけるクロマチン構造制御の分子機構を明らかにしていきたいと考えている。

## 空孔率制御によるポーラスシリコン膜の自己組織的3次元微細構造形成

工学研究科 博士前期課程 電気電子工学専攻

石黒敬太、出野上真樹、青木画奈、藤井稔

シリコン (Si) は電子デバイスの根幹を担うだけでなく、プロジェクタに内蔵される Digital Mirror Device (DMD) やインクジェットプリンタのヘッド、スマートフォンのモーションセンサなど、Micro-Electro-Mechanical-Systems (MEMS) の分野で、様々なデバイスの基礎材料としての地位を確立している。近年の Si 微細加工技術の発達により、MEMS の小型化・高機能化は次々と実現されてきたが、より高度な集積化や可動領域の広範囲化を可能にする 3次元加工技術は未だ完成されておらず、産業展開可能な量産技術の確立には至っていない。

本研究では、簡便で大量形成可能な Si の新たな 3次元加工技術として、膜厚方向に空孔率を変化させたポーラスシリコン(PSi)膜による円曲構造の形成法を提案する。この手法では、変形の起源となる歪が PSi 膜の膜厚方向の空孔率に起因し、この空孔率は陽極酸化時の電流密度を操作するだけで容易に制御することが可能である。PSi 膜で形成された円曲構造は、生体に無害なマイクロ流路や光共振器となるほか、多孔質材料の特徴を活かし、比表面積の大きさを利用した高感度センサの実現や、細孔に発光体を担持させた新たなデバイスへの応用が期待される。当日は上記の作製方法に加え、作製した構造の形状制御性について報告する。

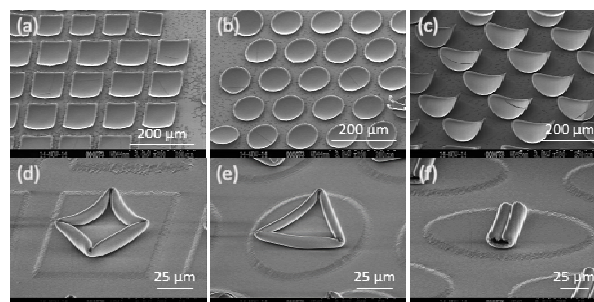


図 1 : 作製した円曲構造の走査型電子顕微鏡像.

## ヌクレオシド三リン酸による ACC 酸化酵素の活性化機構の解析

農学研究科 博士前期課程 生命機能科学専攻

飯尾野生、前川拓磨、宇野知秀、金丸研吾、山形裕士

エチレンは、花芽の形成や果実の追熟、器官脱離、老化、感染防御など様々な生理現象を制御している重要な植物ホルモンであり、メチオニンから S-アデノシルメチオニン、1-アミノシクロプロパン-1-カルボン酸 (ACC) を経て合成される。ACC 酸化酵素 (ACO) は ACC を酸化しエチレンに変換する最後の反応を触媒するが、その特性には不明な点が多い。本研究では、シロイヌナズナの AtACO2 とトマトの LeACO1 について新たな酵素学的特性を見出した。まず大腸菌で発現・精製した ACO がアルカリ性で可逆的に失活することを明らかにした。次に、AtACO2 の活性は 12 mM ヌクレオシド三リン酸 (NTP) により約 5 倍に増加するのに対し、LeACO1 は逆に約 1/2 に減少することを見出した。また、NTP の ACC や各補因子に対する  $K_m$ 、 $V_{max}$  への影響を調べた。一般的に NTP による酵素活性の調節例は少なく、これらの結果は生理的にも重要な発見と考えられる。一方、AtACO2 (320 残基) の C 末端側 100 残基と LeACO1 (315 残基) の C 末端側 98 残基を交換した組換えキメラ酵素の場合、AtACO2<sup>1-220</sup>-LeACO1<sup>221-318</sup> は NTP による活性化がほぼ消失したのに対し、LeACO1<sup>1-217</sup>-AtACO2<sup>218-317</sup> では NTP により阻害されず逆に活性が約 2 倍に増加した。既報の *Petunia hybrid* ACO の三次構造をもとに作成した AtACO2 と LeACO1 の構造モデルの比較から、NTP によるこれらの ACO の活性化や阻害には C 末端側に存在するループ構造と  $\alpha$ -ヘリックスの関与が示唆された。



## ゲノム損傷応答における Gadd45 $\alpha$ の機能解析

理学研究科 博士前期課程 生物学専攻

小山紗季、北野健太、稲瀬安希、酒井恒、菅澤薫

Gadd45 $\alpha$  (Growth arrest and DNA damage-inducible protein 45  $\alpha$ ) はストレス応答遺伝子 Gadd45 ファミリーの一員として同定された因子であり、DNA 損傷をはじめとする様々なストレスにより発現誘導されることが知られている。Gadd45 $\alpha$ は、細胞周期制御、DNA 修復、アポトーシスなどに関連する因子と相互作用し、ストレス環境下における細胞の運命決定に関与することが報告されている。また、近年の研究により DNA 修復機構を介した DNA の能動的脱メチル化に関与する可能性も示されている。

プロテアソーム阻害剤などを用いた実験から、Gadd45 $\alpha$ タンパク質が通常の状態では細胞内において恒常的な分解を受けており、これにより発現レベルが低く抑えられていることが示された。そこで本研究では Tet-On システムによる発現誘導系を利用し、Gadd45 $\alpha$ の強制発現が細胞に与える影響について解析を行った。

ヒトがん細胞株を親株として用い、doxycycline 添加の有無による細胞増殖速度への影響を検討した。その結果、特に Gadd45 $\alpha$ を高発現した際に細胞の増殖速度が低下した。Gadd45 $\alpha$ の高発現による細胞周期への影響は見られず、細胞死の増加が見られた。また、Gadd45 $\alpha$ 強制発現細胞では、紫外線照射に対する感受性が高くなる傾向が見られたが、(6-4) 光産物の修復速度には有意な変化が見られなかった。これらの現象の分子メカニズムについて理解するため、現在 Gadd45 $\alpha$ と相互作用する因子の同定を目指し、タンパク質複合体の精製・解析を進めている。

## 明所高温下で誘導されるステート 2 が PSII を高温障害から保護する

農学研究科 博士後期課程 生命機能科学専攻<sup>1</sup>, 神戸大・農<sup>2</sup>, 神戸大・分子フォト<sup>3</sup>

丸谷曜子<sup>1</sup>、山内靖雄<sup>1</sup>、東山真理<sup>2</sup>、秋本誠志<sup>3</sup>、井上加奈子<sup>1</sup>、池田健一<sup>1</sup>、水谷正治<sup>1</sup>、杉本幸裕<sup>1</sup>

高温下で光化学系 II (PSII) が受ける障害の大きさは光の有無により異なり、PSII の活性は明所よりも暗所で顕著に低下する。これまでの研究で、暗所高温下での PSII 障害には、ストロマ側の還元力がプラストキノン (PQ) を過還元状態にすることが関与することを見出した。本研究では明所で PSII 障害を回避する機構の解明を目的とした。明所 40°C30 分処理したコムギ (L40) では、光化学系 I (PSI) 優勢であるステート 2 の誘導がクロロフィル蛍光測定により示された。L40 処理により誘導されたステート 2 の光化学系がこれまでに知られている光条件の変化により誘導されるステート 2 とどのような差異があるのかを調べるために、先行研究で用いられてきたステート 1 条件 (暗所 25°C 一晚処理 D25) および通常の生育条件である明所 25°C30 分処理コムギ (L25) との比較を行った。クロロフィル蛍光測定により、L25 においても、ステート 2 が誘導され、PQ 還元の緩和が認められた。イムノブロットや BN-PAGE により、L25 と L40 では D25 に比べ、チラコイドタンパク質のリン酸化と PSI-LHCII 超複合体形成の増加を検出した。一方で、クロロフィル蛍光測定の結果、L40 では循環的電子伝達 (CEF) が活性化されることが分かった。また、時間分解蛍光分光法により、L40 のみ励起光照射直後に PSI が優先的に励起されることが示された。TEM により、L40 葉緑体で最も大きなチラコイド膜の構造変化が観察された。以上のことより、L40 の光化学系は、超高速時間単位の PSI 励起を伴う CEF が活性化されるステート 2 であり、PSII 高温障害の回避に関係することが示唆された。

## 植物におけるピペコリン酸生合成に関わるアミノ基転移酵素の機能解析

農学研究科 博士前期課程 生命機能科学専攻  
松田達也、三宅良磨、川端潤、杉本幸裕、水谷正浩

<背景・目的>リジン由来のアミノ酸の一種であるピペコリン酸 (Pip) は植物免疫における重要な制御因子であることが報告されている。病原菌に感染した植物ではピペコリン酸内生量が増加することが知られており、シロイヌナズナにおいて *agd2-like defense response protein1 (ald1)* 変異株では病原性のバクテリアである *Pseudomonas syringae* への感受性が高まることが報告されている。ALD1 はアミノ基転移酵素であり Pip 生合成に関わることが示唆されたが、その酵素活性は明らかとなっていなかった。植物における Pip 生合成経路では、L-Lys は脱アミノ化および閉環して中間体である  $\Delta^1$ -piperidine-2-carboxylate (PipC2) となり、続いてイミン還元酵素によって Pip へ変換されると推定されている。そこで本研究では、シロイヌナズナから ALD1 をクローニングし、組換え酵素の機能解析を行なうことを目的とした。また、クワやハマエンドウで Pip およびその水酸化体が蓄積していることから、これらの植物由来 ALD1 ホモログの機能解析を行った。

<方法・結果>シロイヌナズナ ALD1 (AtALD1) の配列情報を利用して AtALD1 cDNA を単離した。大腸菌発現用ベクター pCold に AtALD1 を挿入し、組換え酵素を作製した。カップリングアッセイの結果から AtALD1 は L-Lys を PipC2 に変換する活性を示すことが確認できた。クワおよびハマエンドウの EST 配列情報をもとに ALD1 ホモログの全長配列の取得を行い、同様の方法で *in vitro* における酵素活性の測定を行なう予定である。

## 植物の傷害応答に関わるヘキセナルイソメラーゼの同定と機能解析

農学研究科 博士後期課程 生命機能科学専攻  
國嶋幹子、山内靖雄、水谷正治、杉本幸裕

3-ヘキセナルと 2-ヘキセナルに代表される C6 化合物群は傷害を受けた植物において生成量が増加し、防御応答遺伝子の発現を誘導することが報告されている。なかでも、2-ヘキセナルはタンパク質の安定化や抗酸化系の活性化に関わる遺伝子発現を誘導する。3-ヘキセナルはチラコイド膜を構成するリノレン酸から酵素的に生じる。一方、2-ヘキセナルは 3-ヘキセナルの異性化によって生じると考えられているが、その詳細は未解明である。本研究は、2-ヘキセナルの生合成に関わるヘキセナルイソメラーゼの同定とその機能解析を目的としている。

2-ヘキセナルは果実の成熟に伴って増加することが報告されていたので、さまざまな果実のヘキセナルイソメラーゼ活性を調べた。最も高い活性を有したパプリカ果実より酵素精製を行い、部分アミノ酸配列を得て、それに基づいて酵素遺伝子を同定した。点変異を導入した組換え酵素を用いて酵素反応を行った結果、54 番目のヒスチジンが重要であることがわかった。系統樹では、トマトとジャガイモに高い相同性を示す遺伝子の存在を確認できた。それらの組換え酵素を作製してイソメラーゼ活性を確認した。パプリカとトマトに対して傷害ストレスを与えたところヘキセナルイソメラーゼ遺伝子の発現量の増加が認められたことから、本酵素が傷害ストレスの防御応答に関与していることが支持された。



## ヌクレオチド除去修復における DNA 損傷認識機構の解析

理学研究科 博士前期課程 生物学専攻

大西優貴、戸根大輔、木下実、岩井成憲、菅澤薫

ヌクレオチド除去修復 (NER) は、紫外線や化学物質によって誘起される多様な DNA 損傷の修復を担う、重要な DNA 損傷修復機構のひとつである。哺乳類の NER では XPC タンパク質が DNA 鎖の歪みにより生じた非対合塩基を感知し、結合することで修復反応が開始される。主要な紫外線誘発損傷の一つである (6-4) 光産物が XPC により容易に認識されるのに対して、シクロブタン型ピリミジン二量体 (CPD) は DNA 構造に与える歪みが軽微であるため、XPC による認識効率が非常に低い。一方、無細胞系において CPD の 5'側の非損傷鎖にミスマッチ塩基を導入することで CPD の修復効率が上昇することから、我々は XPC がミスマッチ塩基に結合後、そこへリクルートされた TFIIH 複合体に含まれる XPD ヘリカーゼが 5'から 3'方向へ DNA 鎖を走査しながら損傷を探索、確認するという『二段階損傷認識機構』を提唱している。今回我々は、人工的なミスマッチに代えて、CPD の 5'側に脱塩基部位 (AP サイト) を導入することで、CPD 修復効率が著しく上昇することを見出した。さらに、我々は超らせん構造をとる CPD 基質を用いた無細胞 NER アッセイから、DNA トポロジーが CPD 修復効率の上昇に関与することを見出した。これらの結果から、生体内において高頻度に自然発生する AP サイトのような内在性の損傷が、二段階損傷認識機構の足場として CPD の認識・修復に寄与することだけでなく、ヌクレオソームや、クロマチン構造のダイナミクス、転写、そして DNA 複製が DNA 損傷認識に深く関与している可能性が示唆された。

## 魚類シトクロム P450 の機能解析

農学研究科 博士前期課程 生命機能科学専攻<sup>1</sup>、鹿児島大学水産学部<sup>2</sup>

和泉智保<sup>1</sup>、梶悟<sup>1</sup>、金丸研吾<sup>1</sup>、山形裕士<sup>1</sup>、上西由翁<sup>2</sup>、板倉隆夫<sup>2</sup>、宇野知秀<sup>1</sup>

シトクロム P450 (Cytochrome P450 : CYP) は、生物界に広く分布する一群のヘムタンパク質で、基質に酸素原子を添加する反応を触媒する酵素である。CYP1A は、魚類において多くの遺伝子が報告されている。また、様々な化学物質により発現が誘導されるため、水質汚染のバイオマーカーとして着目されている。CYP1C は主に魚類で存在が報告され、基質特異性を含む特徴がほとんど明らかになっていない。本研究では、ニホンウナギの CYP1A9 および CYP1C1 の機能を解析することを目的とした。

ニホンウナギの CYP1A9、CYP1C1 を大腸菌で発現させた後、膜画分 (ミクロゾーム画分) を調製した。この膜画分を用いて、エトキシマリン、Phenylurea 系の農薬である diuron、linurone、chlorotoluron、ステロイドホルモンである progesterone、testosterone、estosterone、androstendione を 37°C で反応させた。反応生成物を酢酸エチルで抽出、乾固後、メタノールに溶解して HPLC に供した。その結果、CYP1A9 はすべての基質を変換し、CYP1C1 は estrone を除く基質を変換した。CYP1A9 のエトキシマリンに対する  $K_m$  値と  $V_{max}$  は、18.0  $\mu\text{M}$ 、58.5  $\text{nmol}/\text{min} \cdot \text{nmol P450}$ 、CYP1C1 のエトキシマリンに対する  $K_m$  値と  $V_{max}$  は、27.3  $\mu\text{M}$ 、3.25  $\text{nmol}/\text{min} \cdot \text{nmol P450}$  であった。CYP1C1 の progesterone に対する活性は高く、6 $\beta$  水酸化体を生成した。

現在、反応生成物の同定と、ティラピアの CYP1C の膜画分を用いた活性測定を行っている。

## ククミシン遺伝子の果実特異的発現機構

農学研究科 博士前期課程 生命機能科学専攻

岡田香、河野美貴、古川温子、家藤愛梨、宇野知秀、金丸研吾、山形裕士

メロン果実のセリンプロテアーゼ、ククミシンは果実の全可溶性タンパク質の10%以上を占める主要タンパク質で、受粉後10日前後の若い果実の果芯部でのみ発現する。ククミシンプロモーターの果実特異的発現能はトマトにおいても機能することを報告した。また、ククミシン遺伝子のプロモーター中に存在する、G-boxを含む20塩基の配列がククミシンの果実特異的な発現を制御するエンハンサーとして機能することが明らかにされ、その配列に結合する転写因子候補として、CmbZIP1とCmbZIP2が単離された。また、CmbZIP1とCmbZIP2自体が果実特異的に発現することも報告された。本研究では、CmbZIP1とCmbZIP2の果実内動態とDNA結合特性の解明を目的とした。受粉後10-15日のメロン果実の核タンパク質中に上記のククミシンエンハンサーに結合するDNA結合タンパク質が多いことがEMSAにより示唆された。また、CmbZIP1とCmbZIP2に対するウサギ抗体を用いたWestern blottingにより、受粉後5-10日のメロン果実の核タンパク質中にCmbZIP1が検出されたことから、CmbZIP1がククミシンの発現に重要な役割を担っていることが示唆された。さらに、ククミシンプロモーター-GUS融合遺伝子を導入した形質転換トマトをアブジジン酸とエチレンで処理すると果実中のGUS活性が有意に増加したことから、果実におけるククミシンプロモーターの発現能は植物ホルモンによって調節されていることが示唆された。

## DNA修復とエピゲノム制御に関わる チミンDNAグリコシラーゼの機能制御

理学研究科 博士後期課程 生物学専攻

中村知史、村上浩一、上原芳彦、小野哲也、浦野健、西谷秀男、菅澤薫

私たちの遺伝情報を担うDNAは、日常的に紫外線や化学物質等の様々なストレスにより損傷を受けている。これらの損傷により引き起こされる突然変異や細胞死は、癌や遺伝性疾患、または老化などのさまざまな病態と密接に関連することが知られている。チミンDNAグリコシラーゼ(TDG)は、自然突然変異を抑制する塩基除去修復機構に関わる酵素であると考えられてきたが、近年発生における遺伝子発現制御にも関与する可能性が示唆されている。TDGは、DNA複製が行われる細胞周期S期において分解を受けることが既に報告されているが、当研究室の先行研究において、紫外線照射を行った場合にもTDGが分解されることが見出されていた。そこで紫外線以外のDNA損傷を誘起するさまざまな薬剤でヒト正常線維芽細胞を処理したところ、過酸化水素水、メチルメタンスルホン酸によってもTDGが分解されることが明らかになった。さらにsiRNAを用いた発現抑制実験により、TDGの分解に関与するユビキチンリガーゼを同定することに成功した。精製タンパク質を用いた無細胞ユビキチン化反応の再構成を行い、実際にTDGのユビキチン化が起こることが確かめられた。また、このユビキチンリガーゼによる分解基質認識に必要なPCNAとの相互作用に関わるPIP degronモチーフに変異を導入したTDGを発現する細胞株では、紫外線照射後や細胞周期S期における分解が強く抑制されていた。今回、エピゲノム制御においてTDGが担う新たな役割に関する研究成果を発表する。

## 光合成器官で発現しない **Rubisco** 小サブユニットの機能解析

農学研究科 博士後期課程 資源生命科学専攻

森田耕一、深山浩、畠中知子、三十尾修司

Ribulose-1,5-bisphosphate carboxylase/oxygenase (Rubisco) は、光合成の炭素同化における最初の反応を触媒する酵素である。高等植物の Rubisco は、葉緑体 DNA にコードされる大サブユニット (RbcL) 8 個および核 DNA にコードされる小サブユニット (RbcS) 8 個から構成されている。触媒サイトは RbcL に存在するが、小サブユニット (RbcS) は触媒特性を決定する上で重要と考えられている。RbcS は多重遺伝子族を形成しており、イネでは現在までに 5 個の遺伝子 (*OsRbcS1-5*) が同定されている。このうち *OsRbcS2-5* は多くの性質が共通しているのに対して、*OsRbcS1* は染色体上の位置やアミノ酸配列について *OsRbcS2-5* とは大きく異なる特徴を持つ。我々は *OsRbcS1* に着目し、機能解析を行うこととした。RT-PCR 解析、プロモーター-GUS 解析を行ったところ、*OsRbcS1* は主要な光合成器官である葉身では発現しておらず、葉鞘の維管束周辺、稈、穎花の葯や花糸、若い根の中心柱において発現していた。次に、*OsRbcS1* を葉身で高発現する形質転換イネを作成し、*OsRbcS1* が組み込まれた Rubisco の酵素特性を解析した。*OsRbcS1* 高発現イネで発現する Rubisco の触媒速度 ( $k_{cat}$ ) は、*OsRbcS1* の発現量に比例して非形質転換イネの 1.16-1.46 倍に増加し、 $CO_2$  に対する  $K_m$  ( $K_c$ ) も増加した。このような Rubisco の酵素特性は、 $CO_2$  濃度の高い条件下で有利と考えられる。以上の結果、*OsRbcS1* は Rubisco の酵素特性を高活性型に変化させる機能を持ち、通常の光合成とは異なる代謝的役割を担うことが示唆された。また、このような *OsRbcS1* の特性は、将来的な高  $CO_2$  環境での光合成能力の改良に有効であると考えられた。