

関西学院大学

理工学部

サーキュラー

2007



"Mastery for Service"

目 次

理工学部のさらなる発展をめざして	1
理工学部長 尾崎 幸洋	
2005年度の理工学部及び産連研	2
退任教員紹介	13
豊島 喜則	
新任教員紹介	14
阪上 潔／壺井 基裕	
博士論文紹介	15
修士論文紹介	20
工場・研究所見学記	36
大日本住友製薬会社大阪研究所訪問記 向縄 昌輝	

理工学部さらなる発展をめざして



理工学部長 尾崎 幸洋

理工学部は、物理学科（物理学専攻、数学専攻）、化学科、生命科学科、情報科学科の4学科を擁する本学唯一の理工系学部です。理工学部は、1961年に物理学科と化学科の2学科で創設された理学部を基礎にありますが、21世紀の大きな課題である情報科学と生命科学の分野の拡充をはかるため、2002年4月に情報科学科と生命科学科の2学科を増設し、理工学部として新たな出発をおこないました。それに先立ち、2001年夏に神戸三田キャンパスに最新の設備を持った新校舎を建設し、上ヶ原キャンパスから全面的に移転を行い、理工学部開設に備えました。昨年3月には初めての理工学部生を社会に送り出しました。

理工学部の学科・専攻の入学定員は、物理学科物理学専攻75人、数学専攻35人、化学科75人、情報科学科125人、生命科学科50人で、学部全体の入学定員は360人です。理学部は、物理学科、化学科ともに入学定員50人（臨時的定員を含めて65人）という比較的小規模で、家族的な雰囲気を持った学部でした。理工学部は学生数の規模において大きくなりましたが、専任教員も38人から59人に増加し、その上に、ネイティブスピーカーによる英語教育の充実をはかるために7人の英語常勤講師が加わりました。このように、理学部が持っていた恵まれた教育と研究の環境は、理工学部になりましても引き継がれています。

本年3月までに、5,340人が理学部・理工学部を卒業し、理学研究科での修士学位取得者は1,043人、博士学位取得者は152人を数えています。これらの卒業生は産業界をはじめとして、教育機関、研究機関などで幅広く活躍し、社会で高い評価を得ています。

この理工学研究科を母体として、文部科学省私立大学学術研究高度化推進事業プロジェクトに「ナノ界面創生研究センター」「近赤外環境者タリングシステム研究センター」「光エネルギー変換研究センター」「有機ツール分子研究センター」「ナノバイオテクノロジー研究開発センター」「錯体分子素子研究センター」「ヒューマンメディア研究センター」の7つが採択されています。これらの活動を通して、多くの博士研究員やリサーチ・アシスタントを国内、国外から多数採用し、若手研究者の育成に努めています。さらに同じ兵庫県内にある世界最大級の放射光施設SPring-8の活用や理化学研究所・再生科学総合研究センターとの連

携を行い、活発な研究活動を行っております。また、企業との受託研究も活発で、大学からの発明申請を積極的に行う教員も増えており、知的財産の創出、さらには製品化に向けての企業との共同開発に取り組んでいます。

理工学部では、進歩の著しい自然科学の分野において、基礎的な知識と柔軟な思考力を身につけ、自分で未知の問題を見だし、自分で解決していく能力を持った創造性豊かな人材の育成を目指しています。それと同時に、本学の建学の精神であるキリスト教主義教育で培われた人間性と倫理観を基盤にして、人類の進歩に貢献していく人材が育っていくことを願っています。

最近では理工学部卒業生の半数以上が大学院に進学するようになっており、これからは、今まで以上に大学院の教育と研究の充実に力を入れていく必要があります。理学研究科は1965年4月に開設され、物理学専攻と化学専攻の2専攻で活動してきましたが、理工学部への改組にともない、2004年4月に新しく生命科学専攻を設置し、理工学研究科に名称を変更しました。生命科学専攻は、神戸市にある理化学研究所発生再生科学総合研究センターと連携して大学院の教育と研究をおこなう新しい試みを取り入れています。また昨年4月には情報科学専攻の設置と物理学専攻、化学専攻、生命科学専攻の拡充を行いました。更に本年4月から、物理学専攻、化学専攻はSPring-8と連携し、6名の客員教員を迎えることになりました。

40数年前に理学部開設の中心的役割を果たされた仁田勇博士は、物理学と化学の間に壁を設けず、自然科学の基礎教育と基礎研究を大切にしながら、しかし応用面をも重視し、常に企業を始めとする社会との繋がりを視野に入れながら理学部創設を押し進められました。そしてその理念が、理学部発展の原動力になり、小規模な学部でありながら、成功を収めることができました。基礎研究と応用研究との境界が明確でなくなり、基礎と応用とを分けて考えることの意味合いが薄れつつある21世紀にあって、理工学部は、理学部がこれまでに成し遂げた実績と伝統を大切にしつつ、基礎と応用とが相互に繋がり、影響しあって発展していく学部でありたいと願っています。理工学部の活動に、ご理解とご支援を賜りますようお願い申し上げます。

2006年度の理工学部及び産連研

1. 理工学部

関西学院大学唯一の自然科学系学部である理工学部が、1960年の創立以来年々教育・研究の成果を着実にあげ、各学会、産業界で高い評価を受けていることは喜ばしいことでもあります。

2004年4月には生命科学専攻を新設し、研究科の名称も理工学研究科に変更しました。そして、2006年4月に情報科学専攻の設置と物理学専攻、化学専攻、生命科学専攻の入学定員増をおこない、大学院を充実しました。ここに2006年度の理工学部の歩みをご報告いたします。

・文部科学省の私立大学学術高度化推進事業による研究が、昨年度に引き続き行われた。これは理工学部の研究が高く評価されたもので、これらの整備事業に伴い多数の博士研究員・リサーチアシスタントを採用し、各研究室において研究活動の活性化に重要な役割をはたし、目覚ましい活躍をしている。

1) オープン・リサーチ・センター整備事業

光エネルギー変換研究センター

(代表) 小山 泰 教授

有機ツール分子研究センター

(代表) 勝村 成雄 教授

近赤外環境モニタリングシステム研究センター

(代表) 尾崎 幸洋 教授

錯体分子素子研究センター

(代表) 御厨 正博 教授

ヒューマンメディア研究センター

(代表) 片寄 晴弘 教授

2) ハイテク・リサーチ・センター整備事業

(代表) 寺内 暉 教授

3) 社会連携研究推進事業

(代表) 山崎 洋 教授

・金子忠昭教授に(独)新エネルギー・産業技術総合開発機構より委託のあった「大面積SiC革新的基盤計画技術の研究開発」の研究について受託が認められた。

・文部科学省から「平成17年度 特色ある大学教育支援プログラム」に採択された「理系のためにデザインした英語教育システム」が、引き続き行われた。TOEFL-ITPスコアの向上や学生の英語学習に関する意欲向上など、着実に成果を生みだしている。

・オープン・ラボを8月5日に開催し、約120名の参加者を得た。このプログラムは、高校生・受験生を中心に、中学・高校教員等、多くの人に「自然科学とのふれあい」の機会を提供し、好評を博した。また、10月14日には、啓明学院中学校及び関学中学部の生徒を迎え、特別実験授業(オープンラボの中学生版)を行い、参加者に自然科学の楽しさ・素晴らしさを伝えることができた。また、本年度より新たに啓明学院高等学校の生徒を対象に本プログラムの上級編として、年間8回の土曜日を使って「土曜講座」を実施した。

・大学院生対象のオープンキャンパスを6月24日(土)に実施した。講師は船田文明氏(元シャープ中央研究所 液晶先端技術開発センター代表取締役社長)、佐藤英俊氏(理化学研究所ユニットリーダー)。

・2007年2月に世界一の大型放射光施設である「SPring-8」と「関西学院大学大学院の教育及び研究の連携に関する協定書」を取り交わし、「連携大学院」として協力関係を締結した。これにより、2007年度より「SPring-8」に所属する日本原子力研究開発機構、理化学研究所、高輝度光科学研究センターの研究者を客員教員として任用し、物理学専攻、化学専攻、生命科学専攻

の大学院生がSPring-8の施設を利用して実験、指導を受けられることになった。

・客員教員・各種の研究員の受入状況は次の通り。
博士研究員33名、国内客員教員6名、客員教員・客員研究員3名、受託研究員10名、大学院研究員5名、リサーチアシスタント20名、理工学部研究員35名
入学者

2006年度大学入学式は4月3日、大学院入学式は4月1日に行われました。

2006年4月の学部入学者は、360名(物理学科103名、化学科68名、生命科学科52名、情報科学科137名)でした。

大学院の入学者は、博士課程前期課程160名(物理学専攻34名、化学専攻33名、生命科学専攻18名、情報科学専攻75名)、同後期課程へ7名(物理学専攻1名、化学専攻2名、生命科学専攻1名、情報科学専攻3名)でした。
卒業生

学部卒業生は、2007年3月卒業生260名(物理学科86名、化学科55名、生命科学科43名、情報科学科76名)。また、大学院博士課程前期課程修了者は、2007年3月修了者64名(物理学専攻23名、化学専攻28名、生命科学専攻13名)でした。これで理工学部が創立以来世に送り出した学士は5,340名、修士は1,043名になります。

在学生

2007年3月1日現在の在学学生数は、学部生1,458名(物理:487名、化学:272名、生命:187名、情報:512名)、大学院生292名(前期課程 物理:53名、化学:54名、生命:46名、情報:109名、後期課程 物理:4名、化学:16名、生命:4名、情報:6名)です。

教員の動き

〈就任〉2006年度には、以下の先生をお迎えしました。

田中 克典 助教授 (生命)

〈昇任・任用〉2006年度の昇任・任用者は以下の通りです。

高橋 和子 助教授 →教授 (情報)

藤原 伸介 助教授 →教授 (生命)

井坂 元彦 専任講師→助教授・大学院教員 (情報)

巳波 弘佳 専任講師→助教授・大学院教員 (情報)

矢ヶ崎 篤 教授 後期課程指導教授 (化学)

山田 英俊 教授 前期課程指導教授 (化学)

北原 和明 教授 前期課程指導教授 (物理)

川端 豪 教授 大学院教員・前期課程指導教授 (情報)

田中 克典 助教授 大学院教員 (生命)

長田 典子 助教授 大学院教員 (情報)

北橋 忠宏 教授 大学院教員 (情報)

2. 産連研

2006年度理事会を6月4日に相談役・理事・監事13名のご出席のもとに開催いたしました。2006年度予算ならびに活動方針を審議し、ご承認いただきました。2007年3月現在、171名の個人会員から計795口、法人会員として4社から19口の会費をいただき、各種事業に支出しております。

次にその主な内容についてご報告いたします。

(1)大学院生・卒研究生等の学会での研究発表時の旅費補助 延116名

(2)科学雑誌等の講読

雑誌:日経サイエンス, パリティ, 現代化学, Newton, 月刊アスキー, 理系への数学

(3)法人会員 (企業名)

(株)島津製作所、(株)ニッシン、
広瀬化学薬品(株)、(株)ペプチド研究所

2006年度 理工学部業種別求人企業数

(2007. 4. 12 現在)

業種	求人数	内定数								
		物理	学部 修士	化学	学部 修士	生命	学部 修士	情報	学部 修士	
企業	電気・電子工業	50	15	4 11	4	2 2	0	0 0	0	0
	機械・精密工業	62	7	5 2	3	1 2	1	0 1	2	2 -
	化学・製薬・繊維工業	94	2	1 1	16	2 14	5	2 3	0	0 -
	金属・鉄鋼工業	21	0	0 0	0	0 0	0	0 0	0	0 -
	情報・通信産業	99	13	9 4	4	4 0	0	0 0	26	26 -
	商社等販売業	8	0	0 0	2	2 0	0	0 0	1	1 -
	金融・保険業	2	6	5 1	5	4 1	2	2 0	1	1 -
	その他の企業	70	10	9 1	17	13 4	6	2 4	6	6 -
	小計	406	53		51		14		36	
教員等	教員	8	6	4 2	1	0 1	0	0 0	1	1 -
	公務員	5	2	2 0	0	0 0	0	0 0	0	0 -
	小計	13	8		1		0		1	
	合計	419	61		52		14		37	

学部卒業生の進路状況

(2007. 4. 12 現在)

進路	2006年度							2003-2005年度						
	物理	化学	生命	情報	計	%	物理	化学	生命	情報	計	%		
企業	電気・電子工業	4	2	0	0	6	2.3	5	0	1	2	8	1.3	
	機械・精密工業	5	1	0	2	8	3.1	4	3	0	7	14	2.2	
	化学・製薬・繊維工業	1	2	2	0	5	1.9	3	28	6	1	38	6.0	
	金属・製鉄工業	0	0	0	0	0	0.0	0	2	0	0	2	0.3	
	情報・通信産業	9	4	0	26	39	15.1	27	8	1	31	67	10.5	
	商社等販売業	0	2	0	1	3	1.2	2	1	0	4	7	1.1	
	金融・保険業	5	4	2	1	12	4.6	1	11	0	4	16	2.5	
	その他の企業	9	13	2	6	30	11.6	15	17	1	11	44	6.9	
小計	33	28	6	36	103	39.8	57	70	9	60	196	30.8		
大学院・教員等	関西学院大学	21	21	28	31	101	39.0	87	103	17	70	277	43.5	
	他大学	19	4	7	6	36	13.9	49	27	9	7	92	14.4	
	進学希望	1	0	0	1	2	0.8	2	5	1	0	8	1.3	
	小計	41	25	35	38	139	53.7	138	135	27	77	377	59.2	
	教員	4	0	0	1	5	1.9	4	2	0	0	6	0.9	
	公務員	2	0	0	0	2	0.8	3	1	0	0	4	0.6	
小計	6	0	0	1	7	2.7	7	3	0	0	10	1.6		
その他の進路*	5	2	2	1	10	3.9	19	30	2	3	54	8.5		
合計	85	55	43	76	259	100	221	238	38	140	637	100		

*卒業時進路未定者を含む。

大学院修了者の進路状況

(2007. 3. 31 現在)

進路	2006年度						2003-2005年度					
	物理	化学	生命	計	%	物理	化学	生命	計	%		
企業	電気・電子工業	11	2	0	13	20.6	22	3	0	25	17.5	
	機械・精密工業	2	2	1	5	7.9	6	2	1	9	6.3	
	化学・製薬・繊維工業	1	14	3	18	28.6	5	37	5	47	32.9	
	金属・製鉄工業	0	0	0	0	0.0	0	0	0	0	0.0	
	情報・通信産業	4	0	0	4	6.3	10	2	0	12	8.4	
	商社等販売業	0	0	0	0	0.0	0	1	0	1	0.7	
	金融・保険業	1	1	0	2	3.2	0	0	0	0	0.0	
	その他の企業	1	4	4	9	14.3	4	6	0	10	7.0	
小計	20	23	8	51	81.0	47	51	6	104	72.7		
大学院・教員等	関西学院大学	1	2	2	5	7.9	7	11	1	19	13.3	
	他大学	0	0	1	1	1.6	0	1	0	1	0.7	
	進学希望	0	1	1	2	3.2	0	0	0	0	0.0	
	小計	1	3	4	8	12.7	7	12	1	20	14.0	
	教員	2	1	0	3	4.8	2	1	0	3	2.1	
	公務員	0	0	0	0	0.0	0	0	0	0	0.0	
小計	2	1	0	3	4.8	2	1	0	3	2.1		
その他の進路*	0	1	0	1	1.6	12	3	1	16	11.2		
合計	23	28	12	63	100	68	67	8	143	100		

*卒業時進路未定者を含む。

受託研究員・博士研究員・専門技術員・リサーチアシスタント・大学院研究員・客員教員・理工学部研究員
 : (氏名、国籍、滞在期間、所属研究室、所属機関、研究テーマ)

研究員種別	氏名	国籍	期間	所属研究室	所属	研究課題
受託研究員	片山 詔久	日本	2006.7.1~2006.9.30	尾崎研	名古屋市立大学大学院システム自然科学研究科 助手	近赤外分光法を用いた食品関連試料の測定実験とデータ解析
	吉崎 司	日本	2006.6.1~2007.1.31	木下研	中国電力(株)エネルギー総合研究所環境技術担当	海洋生物からの新規蛍光物質の単離と同定
	新原 さなえ	日本	2006.6.1~2007.1.31	木下研	(株)セシルリサーチ 研究開発部門 研究員	海洋生物からの新規蛍光物質の単離と同定
	山下 桂司	日本	2006.6.1~2007.1.31	木下研	(株)セシルリサーチ 取締役社長	海洋生物からの新規蛍光物質の単離と同定
	神谷 享子	日本	2006.6.1~2007.1.31	木下研	(株)セシルリサーチ 研究開発部門	海洋生物からの新規蛍光物質の単離と同定
	熊谷 直幸	日本	2006.6.1~2007.1.31	木下研	(株)セシルリサーチ 研究開発部門	海洋生物からの新規蛍光物質の単離と同定
	He Huang	中国	2006.4.1~2006.11.22	尾崎研	ペンシルベニア州立大学 博士研究員	赤外分光法及び量子化学計算法による生分解性ポリマーのCH ₂ -O水素結合と熱的挙動に関する研究
	Edyta Podstawka	ポーランド	2006.4.1~2006.9.28	尾崎研	ヤゲロニアン大学 助教授	表面増強ラマン散乱法による神経ペプチドと金、銀表面との相互作用の研究
	鈴木 達也	日本	2007.1.1~2007.3.31	金子研	三井造船(株) 機械・システム事業部 事業開発部 主任	エネルギー使用合理化技術戦略的開発 エネルギー有効利用基盤記述先導研究開発 大面積SiC革新的基盤技術の研究開発
	阿波 君枝	日本	2007.3.1~2007.3.31	尾崎研	大日本住友製薬(株) 技術研究センター分析研究部	医薬品へのイメージング技術適用研究
博士研究員	谷口 幸範	日本	2006.4.1~2007.3.31	山崎研	関西学院大学理工学研究科 博士研究員	人工膜を用いた細胞膜シグナル伝達系の再構築
	Ying Zhang (張 穎)	中国	2006.4.1~2007.2.28	高橋(功)研	関西学院大学理工学研究科 博士研究員	Study on the Biodegradable Polymer Thin Films Using X-ray Diffraction
	Ping Zuo (左 萍)	中国	2006.6.1~2007.3.31	小山研	Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences	Photosynthesis and DSSC
	Peng Wang (王 鵬)	中国	2006.6.3~2007.3.31	小山研	Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences	Spectroscopic study of Carotenoids and LH2 from Purple photosynthetic bacteria
	岡田 祥子	日本	2006.4.1~2007.3.31	田中研	日本学術振興会 海外特別研究員	植物におけるSUMO翻訳後修飾機構の基盤的研究
	福田 青郎	日本	2006.4.1~2007.3.31	藤原研	関西学院大学理工学研究科 博士研究員	耐熱性酵素の新規反応場に関する研究
	富永 幸子	日本	2006.4.1~2007.3.31	鈴木研	関西学院大学理工学研究科 博士研究員	細胞接着構造の構築
	吉岡 大輔	日本	2006.4.1~2007.3.31	御厨研	関西学院大学理工学研究科 博士研究員	ランタン型二核金属ユニット集積型金属錯体の合成と磁気特性
	千葉 英史	日本	2006.4.1~2007.3.31	ヒューマン(茨木研)	北陸先端科学技術大学院大学 情報科学研究科	自動搬送システムにおける衝突確立の解析 ジャストインタイムスケジューリング
	藤原 洋志	日本	2006.4.1~2007.3.31	ヒューマン(茨木研)	京都大学情報学研究科通信情報システム専攻	フロータイム及び電力量を最適化するジョブスケジューリングアルゴリズム(分野:離散最適化)
	藤澤 隆史	日本	2006.4.1~2007.3.31	ヒューマン(長田研)	関西大学総合情報学研究センター	音楽認知情報処理
	橋田 光代	日本	2006.4.1~2007.3.31	ヒューマン(片寄研)	和歌山大学システム工学研究科	音楽情報処理、音楽理論、音楽認知心理学、近赤外分光法(NIRS)による脳活動計測
	小林 一樹	日本	2006.4.1~2007.3.31	ヒューマン(北村研)	総合研究大学院大学 複合科学研究科 情報学専攻	ヒューマンエージェントインタラクション
	田中 祐二	日本	2006.4.1~2007.3.31	松田研	関西学院大学理工学研究科 博士研究員	珪藻の自己組織化機能を用いた人工バイオミネラリゼーション
	森田 成昭	日本	2006.4.1~2007.3.31	尾崎研	関西学院大学理工学研究科 博士研究員	近赤外スペクトルから定量分析を行うためのケモメトリックスの開発
	橋本 千尋	日本	2006.4.1~2007.3.31	尾崎研	関西学院大学理工学研究科 博士研究員	近赤外分光法の基礎と環境化学物質分析への応用
	佐藤 春実	日本	2006.4.1~2007.3.31	尾崎研	関西学院大学理工学研究科 博士研究員	遠紫外分光法の基礎とポリマーへの応用

研究員種別	氏名	国籍	期間	所属研究室	所属	研究課題
	池羽田 晶文	日本	2006.4.1～2007.3.31	尾崎研	関西学院大学理工学研究科 博士研究員	遠紫外減衰全反射分光法の開発と水溶液の分析
	Lehui Lu (遠来慧)	中国	2006.4.1～2007.3.31	尾崎研	関西学院大学理工学研究科 博士研究員	Design of novel nanomaterials for Surface-enhanced Raman Scattering
	二見 能資	日本	2006.4.1～2007.3.31	尾崎研	関西学院大学理工学研究科 博士研究員	近赤外プラズモン分光法の基礎研究
	平野 義明	日本	2006.4.1～2007.3.31	尾崎研	日本学術振興会 特別研究員	金属ナノ微粒子の合成と新規光学特性の探索及び表面増強ラマン散乱への応用
	Zhicheng Zhu (朱 志成)	中国	2006.4.1～2007.3.31	御厨研	九州大学大学院薬学研究院 特別研究員 九州大学大学院工学研究院 学術研究員	Synthesis and characterization of new metal complexes for magnetic materials
	Chunyong Li (李 春勇)	中国	2006.4.1～2007.3.31	小山研	関西学院大学理工学研究科 博士研究員	Up-Conversion Spectroscopy of Carotenoids: Excited-State Energies and Dynamics
	Li Wang (莉 王)	中国	2006.4.1～2007.3.31	玉井研	関西学院大学理工学研究科 博士研究員	Time-resolved spectroscopic study on solar energy conversion with TiO ₂ nanotubes
	杉峰 申明	日本	2006.4.1～2007.3.31	千代延研	独立行政法人科学技術振興機構ERATO合原複雑数理モデルプロジェクト 研究員	Physics: Probability and Stochastic Processes
	Ram Shanker Singh	インド	2006.4.1～2007.3.31	勝村研	関西学院大学理工学研究科 博士研究員	Development of Tool Molecules for Biologically Important Natural Products
	Liu Su Yun	中国	2006.7.8～2007.3.31	勝村研	Beijing Mediking Pharmaceutical Co., Lit Project Manager	Synthetic Study of Bioorganic Natural Products
	Yan Chao	中国	2006.7.1～2007.3.31	高橋(功)研	Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences	Surface structure on polymer films
	Xiao-Feng Wang (王 曉峰)	中国	2006.4.1～2007.3.31	小山研	関西学院大学理工学研究科 後期課程3年	Study of mechanism and build dye-sensitized solar cells
	朝倉 典昭	日本	2006.5.1～2007.3.31	佐藤研	大阪市立大学大学院理学研究科物質分子系専攻 後期博士課程3年	新しい機能を有する有機ツール分子の合成研究
	廣本 武史	日本	2006.11.1～2007.3.31	山口研	関西学院大学理工学研究科 大学院研究員	好気性土壌菌由来メタヒドロキシ安息香酸代謝関連タンパク質に関する構造学的研究
	大森 紀人	日本	2006.10.1～2007.3.31	岡田研	千葉工業大学大学院システム科学部経営情報科学科特別研究員	生理活性群に対する化学構造モチーフ知識ベースの作成
	土川 博史	日本	2007.1.1～2007.3.31	勝村研	関西学院大学 理工学部研究員	有機合成化学的手法を用いたスフィンゴ脂質代謝酵素の作用機構解明
専門技術員	風井 浩志	日本	2006.4.1～2007.3.31	ヒューマン(片寄研)	関西学院大学文学研究科 博士研究員	ヒトの認知処理とそれに伴う脳活動計測
	Ben Salem	イギリス	2006.4.1～2007.3.31	ヒューマン(中津研)	Post-doc/Lecturer, Technical University of Eindhoven, The Netherlands	Care Pet Robots to Improve Quality of Life
	Mikhail G. Brik	ロシア	2006.4.1～2007.3.31	小笠原研	関西学院大学理学研究科 専門技術員	Theoretical investigations of spectroscopic properties of rare-earth ions (first principles calculations)
	S.M.Mostafa Kamal Khan	バングラデシュ	2006.4.1～2007.3.31	松田研	神戸大学大学院自然科学研究科後期課程	Responses of marine diatoms to environmental stresses
	武田 晴登	日本	2006.10.1～2007.3.31	ヒューマン(片寄研)	東京大学大学院情報理工学系研究科前期課程修了	時系列メディアのデザイン転写技術の開発
リサーチ・アシスタント	木下 祥尚	日本	2006.4.1～2007.3.31	加藤研	関西学院大学大学院理工学研究科後期課程2年	無機基盤表面上における人工リン脂質膜のドメイン形成
	和田 秀作	日本	2006.4.1～2007.3.31	御厨研	関西学院大学大学院理工学研究科後期課程3年	ベンダント型環状配位子を用いた新規金属錯体の合成と特性
	石田 英晃	日本	2006.4.1～2007.3.31	御厨研	関西学院大学大学院理工学研究科後期課程1年	液晶性によるランタン型二核の構造制御と物性探索
	伊藤 基章	日本	2006.4.1～2007.3.31	木下研	関西学院大学大学院理工学研究科後期課程3年	初期発生過程におけるアフリカツメガエルSuppressor of Hairlessの機能解析

研究員種別	氏名	国籍	期間	所属研究室	所属	研究課題
	渡邊 真太	日本	2006.4.1～2007.3.31	小笠原研	関西学院大学大学院理工学研究科後期課程1年	非経験的相対論配置間相互作用計算による光学材料設計及びその実験的評価
	Yun Hu (胡 芸)	中国	2006.4.1～2007.3.31	尾崎研	関西学院大学大学院理工学研究科後期課程2年	Structural Studies of Polymers by Infrared and Near-infrared Spectroscopy with Chemometrics and Two Dimensional Correlation Spectroscopy
	三上 由帆	日本	2006.4.1～2007.3.31	尾崎研	関西学院大学大学院理工学研究科後期課程2年	赤外・近赤外スペクトルの比較による振動の非調和性の研究
	伊藤 廉	日本	2006.4.1～2007.3.31	山口研	関西学院大学大学院理工学研究科後期課程2年	ペプチドホルモン前駆体タンパク質のX線結晶構造解析
	新澤 英之	日本	2006.4.1～2007.3.31	尾崎研	関西学院大学大学院理工学研究科後期課程2年	近赤外線スペクトルの解析アルゴリズムの開発・評価
	中島 健介	日本	2006.4.1～2007.3.31	松田研	関西学院大学大学院理工学研究科後期課程1年	海洋性珪藻Phaeodactylum tricornutumにおけるCO ₂ 不感受性変異体の単離及び原因遺伝子の同定
	Pan Lingyun (潘 凌云)	中国	2006.4.1～2007.3.31	玉井研	関西学院大学大学院理工学研究科後期課程3年	半導体複合系における光エネルギー変換の時間分解分光
	岡田 康則	日本	2006.4.1～2007.3.31	山田(英)研	関西学院大学大学院理工学研究科後期課程2年	糖の配座制御に基づく立体選択的グリコシル化反応の開発
	山本 哲也	日本	2006.4.1～2007.3.31	勝村研	関西学院大学大学院理工学研究科後期課程2年	スフィンゴ脂質の効率的合成法の開発
	小林 豊晴	日本	2006.4.1～2007.3.31	勝村研	関西学院大学大学院理工学研究科後期課程3年	不斉アザ電子環状反応の新規アルカロイド合成法への展開
	松田 一宏	日本	2006.4.1～2007.3.31	金子研	関西学院大学大学院理工学研究科後期課程1年	GaAs三次元構造物形成における面間隔拡散機構の解明
	Zhixun LUO	中国	2006.10.1～2007.3.31	小山研	Capital Normal University, Department of Physics	Fabrication of new types of solar cells
	篠崎 邦耶	日本	2006.4.1～2007.3.31	中津研	関西学院大学大学院理工学研究科後期課程1年	身体的コミュニケーションに適したロボットの研究
	和間 健典	日本	2006.4.1～2007.3.31	中津研	関西学院大学大学院理工学研究科後期課程1年	身体性に焦点をあてたロボットエンタテインメントの研究
	飯田 聖	日本	2006.5.1～2007.3.31	田辺研	関西学院大学大学院理工学研究科後期課程3年	ケイ素・チタンの特性を活かした環境調和型有用有機反応の開発
	永瀬 良平	日本	2006.5.1～2007.3.31	田辺研	関西学院大学大学院理工学研究科後期課程2年	TiCl ₄ -アミン反応剤を用いる環境調和型有用有機反応の開発
大学院 研究員	大又 巧也	日本	2006.4.1～2007.3.31	吉光研		固体水素H ₂ における相転移
	廣本 武史	日本	2006.4.1～2006.9.30	山口研		好気性土壌菌由来メタヒドロキノン安息香酸代謝関連タンパク質の機能解析
	加藤 知弘	日本	2006.4.1～2007.3.31	楠瀬研		レーザーからの放射とその赤外線背景放射による吸収
	東 昇	日本	2006.4.1～2007.3.31	尾崎研		FUV-ATRプリズムの開発とその応用
	川崎 百弥	日本	2006.4.1～2007.3.31	山崎研		コネキシン遺伝子を介する細胞間ネットワークの解明:コネキシン43と相互作用するタンパクに注目して
客員教員	西脇 清二	日本	2006.4.1～2007.3.31	生命科学	理化学研究所 神戸研究所 チームリーダー	器官形成学特論
	若山 照彦	日本	2006.4.1～2007.3.31	生命科学	理化学研究所 神戸研究所 チームリーダー	ゲノムリプログラミング特論
	中村 輝	日本	2006.4.1～2007.3.31	生命科学	理化学研究所 神戸研究所 チームリーダー	生殖細胞形成・分化論
	中山 潤一	日本	2006.4.1～2007.3.31	生命科学	理化学研究所 神戸研究所 チームリーダー	染色体動態論
	豊島 喜則	日本	2006.4.1～2007.3.31	生命科学	関西学院大学理工学部 教授	①植物細胞工学-葉緑体分子工場の設計と開発-②細胞膜受容体の再構成とシグナル伝達検出系の開発
	中戸 義禮	日本	2006.4.1～2007.3.31		大阪大学大学院基礎工学研究科物質創成専攻 教授	酸化チタンナノ構造体のキャリアダイナミクスと太陽電池への応用に関する研究
	張 建平	中国	2006.4.1～2006.6.30	小山研	中国科学院化学研究所 教授	光合成色素と色素蛋白複合体の高速レーザー分光

研究員種別	氏名	国籍	期間	所属研究室	所属	研究課題
客員研究員	Zhan Conghong (詹 從紅)	中国	2006.4.1～2007.3.31	小山研	吉林大学 副教授	
	Wei Zhengguo (衛 正国)	中国	2006.4.1～2007.3.31	今岡研	蘇州大学生命科学学院 講師	
理工学部 研究員	下山 昌彦	日本	2006.4.1～2007.3.31	尾崎研	兵庫県警察本部科学捜査研究所 主任研究員	ラマン分光法、近赤外分光法及びケモメトリックスを用いた高分子の非破壊分析
	松下 晃	日本	2006.4.1～2007.3.31	尾崎研	大阪府警察本部刑事部科学捜査研究所化学研究室 主任研究員	ポリマーブレンドの分光学的研究
	中村 浩二	日本	2006.4.1～2007.3.31	尾崎研	岐阜医療科学大学保健科学部衛生技術学科	ラマン分光を用いた生体硬組織の解析、加齢に伴う水晶体たんぱく質の構造変化に関する研究
	寶 暁鳴	日本	2006.4.1～2007.3.31	尾崎研	上海交通大学 教授	分子の光機能科学及び分光法の研究、光計測及び分析機器の研究
	渡辺 慎	日本	2006.4.1～2007.3.31	尾崎研	プロクターアンドギャンブルファーイーストイंक 研究員	高分子材料の近赤外分光法による研究
	伊藤 民武	日本	2006.4.1～2007.3.31	尾崎研	産業技術総合研究所健康工学センター	表面増強ラマン散乱発現メカニズムの研究
	渡 正博	日本	2006.4.1～2007.3.31	尾崎研	横河電機(株)グローバルレスポンスセンター マネージャー	近赤外分光法を利用したポリマープロセスのための基礎研究
	古川 剛志	日本	2006.4.1～2007.3.31	尾崎研	(株)エス・ティ・ジャパン	顕微赤外分光法・顕微ラマン分光法・偏光顕微鏡・示差走査熱量計を用いた生分解性ポリマーブレンドの混合状態の研究
	杉本 司	日本	2006.4.1～2007.3.31	御厨研	関西学院大学理工学部4年	NNS型三座チオール配位子を用いた新規錯体の合成
	横田 和幸	日本	2006.4.1～2007.3.31	御厨研	関西学院大学理工学部4年	フリーラジカルを持つカルボン酸による銅(II)錯体の合成
	長瀬 美緒	日本	2006.4.1～2007.3.31	田中研	島根大学大学院生物資源科学研究科生命工学専攻修士1年	高等植物シロイヌナズナにおけるSUMO翻訳後修飾機構の解析
	田口 憲一	日本	2006.4.1～2007.3.31	田中研	島根大学大学院生物資源科学研究科生命工学専攻修士1年	主に分裂酵母を用いて、DNA複製フォークの安定化機構における複製チェックポイント因子Mrc1の関係を調べる実験を行う
	貝原 規彰	日本	2006.4.1～2007.3.31	御厨研	関西学院大学理工学部	酢酸モリブデンおよび安息香酸モリブデンの鎖状錯体の合成
	川本 信行	日本	2006.4.1～2007.3.31	御厨研	関西学院大学理工学部4年	N,N'-二座配位子によるビバル酸ルテニウム(II、III)の鎖状錯体の合成
	中川 典子	日本	2006.4.1～2007.3.31	木下研	神戸女子大学家政学部卒業	新規蛍光タンパク質及び遺伝子の単離と同定
	前川 晃廣	日本	2006.4.1～2007.3.31	小笠原研	関西学院大学理工学部4年	固体における多重項遷移の第一原理計算による解析
	住友 孝郎	日本	2006.4.1～2007.3.31	高橋(和)研	関西学院大学理工学研究科修士	空間データの定性的表現およびその推論に関する研究
	澤本 嘉久	日本	2006.4.1～2007.3.31	山口研	関西学院大学理工学部卒業	Xenopus由来Suppressor of HairlessのX線結晶構造解析
	眞野 光徳	日本	2006.4.1～2007.3.31	小笠原研	関西学院大学理工学部卒業	第一原理による各種蛍光体の電子状態計算
	河原崎 兼介	日本	2006.4.1～2007.3.31	高橋(和)研	(有)フューチュレック システムエンジニア	モバイルエージェントの振る舞いに関する研究
	朝倉 典昭	日本	2006.4.1～2006.4.30	山田英研	大阪市立大学大学院理学研究科物質分系専攻 生体物質学研究室所属 後期博士課程3年	新しい機能を有する有機ツール分子の合成研究
	浦本 里美	日本	2006.4.1～2007.3.31	山口研	奈良女子大学卒業	神経幹細胞分化制御タンパク質群の構造解析
	細川 豊治	日本	2006.4.3～2007.3.31	片寄研	関西学院大学大学院文学研究科心理学専攻 前期博士課程2年	近赤外分光法を用いた虚偽検出の有効性についての研究

研究員種別	氏名	国籍	期間	所属研究室	所属	研究課題
	堅田 智久	日本	2006.5.1～2007.3.31	木下研	(株)毛髪クリニックリープ21	・毛乳頭細胞-毛母細胞間のシグナル伝達と毛母細胞の増殖機構の解明 ・毛包幹細胞特異的マーカーの同定と毛包幹細胞から毛母細胞への選択的分化方法の確立
	石井 琢悟	日本	2006.4.1～2007.3.31	小笠原研	関西学院大学理工学研究科 研究員	汎用多電子計算法の説明書作成と、そのための基礎的応用計算
	須田 一哉	日本	2006.4.1～2007.3.31	片寄研	東京大学大学院学際情報学府修士課程1年	f-NIRSを用い、音楽やゲーム等を楽しんでいる際の脳活動の計測と、そのデータの意味や原因の解明。データのフィルタ処理等を行う解析処理ツールの開発。
	岡橋 奈美	日本	2006.6.1～2007.3.31	今岡研	熊本工業大学応用微生物工学科 卒業	内分泌かく乱化学物質相互作用因子のアミノ酸配列分析
	西村 泰子	日本	2006.6.1～2007.3.31	今岡研	京都大学医療技術短期大学部衛生技術学科 卒業	DNA免疫に使用するプラスミドの塩基配列の決定
	Christian VOGEL	ドイツ	2006.6.13～2006.8.23	尾崎研	ドイツエッセン大学大学院化学専攻博士課程学生	赤外分光法及びX線回折法による生分解性ポリマーの構造研究
	土川 博史	日本	2006.9.1～2006.12.31	勝村研	大阪大学大学院理学研究科化学専攻博士課程3年	有機合成化学的手法を用いたスフィンゴ脂質代謝酵素の作用機構解明
	吉田 昭廣	日本	2006.7.1～2007.3.31	木下研	(株)生命誌研究館 主任研究員	チョウのハネにおける細胞配列パターン形成機構
	石角 圭佑	日本	2006.7.1～2006.9.30	早藤研	キャノン(株)	強誘電性薄膜の強誘電性発現における膜厚及び表面の効果の第一原理計算による研究
	渡部 昭彦	日本	2006.10.1～2007.3.31	尾崎研	ヤスマ(株)基礎研究室	赤外・近赤外分光法による天然セルロースの水素結合構造に関する研究
	岡田 和嗣	日本	2006.11.1～2007.3.31	今岡研	大阪市立大学大学院医学研究科 助手	ビスフェノールA及びその他の環境化学物質による低酸素応答への作用機序の解明に関する研究
	阿部 純久	日本	2007.1.1～2007.3.31	金子研	東洋炭素(株)生産本部 新規用途開発部 機能材料開発グループ	機能保障TaC材の開発。炭素吸蔵機能保証

理工学部講演会

国内外の研究者との交流は極めて活発で、国際学会や共同研究等で日本あるいは近隣府県に来られた方を積極的に招き、下記のとおり頻繁に実施しました。

日付	講師	所属	演題	備考
2006年 4月26日	岡田 祥子	関西学院大学理工学部 博士研究員	植物ミトコンドリアの遺伝子発現調節機構について	
2006年 5月24日	村上 洋太	京都大学ウイルス研究所 助教授	non-coding RNAとRNAiに依存するサイレントクロマチン構築機構	
2006年 6月 7日	村田 紀夫	自然科学研究機構基礎生物学研究所元教授、ソルト・サイエンス研究財団農学分野研究プロジェクト「好塩性生物の研究—基礎と応用」プロジェクトリーダー	環境適応と環境耐性を支配する遺伝子群	
2006年 6月 7日	尾鼻 靖子	信州大学高等教育システムセンター教授	To be or not to be polite: Politenessの根本を探る	
2006年 6月 8日	高橋 孝志	東京工業大学大学院理工学研究科教授	天然物ライブラリー構築のための固相および液相合成	
2006年 7月 6日	香川 憲夫	Research Assistant Professor Department of Biochemistry, Vanderbit University School of Medicine	ステロイドホルモン合成系P450の解析と展望	
2006年 7月12日	磯貝 泰弘	理研播磨研究所放射光科学総合研究センター 前任研究員	人工蛋白質のデザインとフォールディング	
2006年 7月19日	ニコライ ソコロフ	Ioffe Physico-Technical Institute (St.Petersburg,Russia)教授	シリコン表面上のフッ化物ナノ構造および薄膜のMBE成長とその構造について	
2006年 7月25日	河野 恭之	奈良先端科学技術大学院大学情報科学研究科 助教授	知的インターフェースのための知識処理とメディア処理	
2006年 8月18日	Paul R. Carey	Case Western Reserve Univ. 教授	Following Chemical Events in Single Protein (or RNA) Crystals by Raman Microscopy	
2006年 9月6日	伊藤 正	大阪大学大学院基礎工学研究科物質創成専攻 教授	超微粒子CuClのレーザー発振と超放射現象	

日付	講師	所属	演題	備考
2006年 9月 8日	松尾 憲忠	住友化学農業化学品研究所 リサーチフェロー	「ピレスロイド系殺虫剤の発展と化学」 “発明にコツはあるか”(企業の探索研究で成功するために)	
2006年 9月 8日	北原 武	東京大学 名誉教授/北里大学 客員教授/北里研究所・基礎研究所・天然物有機化学研究所 部長	“ものづくり”の歴史(化学史)に学ぶー温故知新ー	
2006年 9月15日	一宮 慎吾	札幌医科大学医学部第一病理 講師	p53関連転写因子によるヒト胸腺の機能調節機構	
2006年 9月20日	直木 秀夫	沖縄県地域結集型共同研究事業 新技術エージェント/大阪市立大学大学院 客員教授	沖縄の海洋毒、その多様性に質量分析で迫る	
2006年 9月20日	橋本 勝	弘前大学農学生命科学部 教授	ピラノース環酸素を硫黄原子で置換したオリゴサッカライドの合成研究	
2006年10月19日	植草 秀裕	東工大大学院理工学研究科 助教授	粉末結晶解析による有機結晶の構造と反応性の解明	
2006年10月21日	福田 豊	お茶の水女子大学理学部 教授	無機化合物の色と反応	
2006年10月25日	長谷川 光一	京都大学再生医科学研究所発生分化研究分野 博士研究員	ヒトES細胞の樹立と特徴	
2006年10月31日	橋本 義輝	筑波大学大学院生命環境科学研究科生物機能科学専攻 講師	炭素-窒素関連化合物代謝の機能解析および物質生産への応用	
2006年11月 2日	Yan Shouke	中国科学院 教授	Self-induced crystallization of iPP in its homogeneity composites	
2006年11月24日	Marc Mesnil	Professor of University of Poitiers, Poitiers, France	Connexin expression in gliomas	
2006年11月24日	Vladimir Krutovskikh	Scientist of International Agency for research on Cancer, Lyon, France	Mechanisms of connexins alterations in cancer	
2006年11月24日	Rdgar Riveda	The Norwegian Radium Hospital, Oslo, Norway	Phosphorylation and degradation of connexins	
2006年11月27日	村上 陽一郎	国際基督教大学 教授	科学と宗教ー科学史の視点から	
2006年12月13日	白川 昌宏	京都大学大学院工学研究科分子工学専攻 教授	たんぱく質とDNAの化学修飾による機能調節の構造学的基盤	
2007年 1月17日	李 仁浩	韓国・ETRI(電子通信研究所) グループリーダー	韓国におけるアニメーション技術最前線ーETRIにおける研究開発の現状ー	
2007年 1月24日	覧具 博義	東京農工大学工学部 教授	日本の理科教育の現在と未来ー物理教育を中心としてー	
2007年 2月16日	Mostafa Kamal Khan	関西学院大学理工学部 専門技術員	Morphological analysis of intra-chloroplastic particles, which contain carbonic anhydrases, under changing light and salt conditions.	
2007年 2月16日	谷口 幸範	関西学院大学理工学部 博士研究員	FRETを利用したN.pharaonisの走光性光受容体/トランスドューサー間シグナル伝達機構の研究	
2007年 2月16日	富永 幸子	関西学院大学理工学部 博士研究員	上皮細胞における密着結合の解析	
2007年 3月 9日	丹羽 時彦	関西学院高等部 教諭	グリッドコンピューティングを取り入れた情報処理教育	
2007年 3月15日	三浦 謙治	Center for Plant Environmental Stress Physiology, Purdue University (USA) 博士研究員	植物のSUMO化による環境ストレス応答機構ーSIZ1 SUMO E3 Ligaseの機能ー	
2007年 3月16日	Prof. Arne Lokketangen	ノルウェイ国 Molde University College 教授	Heuristics for Stochastic and Dynamic VRP' s	

研究助成関係

科学研究費補助金内定状況

文部科学省科学研究費の理工学部申請分では、39件(総額94,320万円)が内定しました。

詳細は下記のとおりです。

【教員分】

研究代表者			研究種目		研究課題	配分額(千円)
所属	職	氏名		審査区分		
理工学部	教授	玉井 尚登	特定領域研究		固液界面における光反応ダイナミクスの時間分解ニアフィールド分光	
理工学部	教授	勝村 成雄	特定領域研究		アザ電子環状反応を基盤とする実践的アルカロイド構築法の開発	
理工学部	教授	栗田 厚	特定領域研究		高次構造による電子状態と波面の制御を利用した高機能希土類発光体の開発	
理工学部	教授	茨木 俊秀	特定領域研究		情報基盤アルゴリズムとしてのメタヒューリスティクスの研究	
理工学部	教授	西谷 滋人	特定領域研究		金属ガラスにおける核生成自由エネルギー	

研究代表者			研究種目		研 究 課 題	配分額(千円)
所属	職	氏名		審査区分		
理工学部	教授	山田 英俊	特定領域研究		反転糖を含んだエラジタンニンの全合成研究	
理工学部	教授	田辺 陽	特定領域研究		革新的ルイス酸-アミン反応剤を用いるプロセス化学的炭素-炭素結合形成反応の開発	
理工学部	助教授	田中 克典	特定領域研究		複製チェックポイントによる複製フォーク安定化維持機構の解明	
理工学部	教授	岡田 孝	基盤研究 A	一般	生理活性群に対する化学構造モチーフ知識ベースの作成	
理工学部	教授	金子 忠昭	基盤研究 B	一般	珪藻殻の形状支配因子タンパク質を用いた半導体ナノパターニング	
理工学部	教授	北村 泰彦	基盤研究 B	一般	三次元仮想空間上でのWeb情報統合に関する研究	
理工学部	助教授	松田 祐介	基盤研究 B	一般	海洋性珪藻の二酸化炭素応答分子モデルを用いた海洋一次生産変動予測に関する基礎研究	
理工学部	教授	田辺 陽	基盤研究 B	一般	ルイス酸-アミン反応剤を用いる革新的有機反応の開発と有用化合物合成への応用	
理工学部	教授	山田 英俊	基盤研究 C	一般	環反転した糖を含む、あるいは利用した化合物合成	
理工学部	教授	御厨 正博	基盤研究 C	一般	次元性制御に基づく新規分子磁性錯体の創製	
理工学部	助教授	山口 宏	基盤研究 C	一般	幹細胞分化制御に関わるNotchシグナル伝達系分子群の溶液構造及び高次構造解析	
理工学部	教授	高橋 和子	基盤研究 C	一般	空間データの定性的表現およびその推論に関する研究	
理工学部	助教授	山根 英司	基盤研究 C	一般	実解析的・複素解析的関数と非線型偏微分方程式論	
理工学部	助教授	長田 典子	基盤研究 C	一般	色聴現象の客観的計測-映像と音楽のノンバーバルマッピングの提案-	
理工学部	教授	西谷 滋人	基盤研究 C	一般	析出核生成における自由エネルギー変化の第一原理計算	
理工学部	教授	木下 勉	基盤研究 C	一般	初期原腸胚の細胞運命を制御するNotchシグナルの役割に関する研究	
理工学部	教授	藤原 伸介	基盤研究 C	一般	超好熱菌の低温適応機構	
理工学部	教授	勝村 成雄	基盤研究 C	一般	スフィンゴリン脂質の挙動解明に向けた効果的なツール分子の開発とその利用	
理工学部	教授	宮西 正宣	基盤研究 C	一般	ユニポテント次元と代数多様体の構造	
理工学部	教授	藪田 公三	基盤研究 C	一般	多重線形特異積分とリトルウッド・ペーリー作用素の研究	
理工学部	教授	玉井 尚登	基盤研究 C	一般	半導体量子ドットの逆オージェ効果に関する研究	
理工学部	教授	田辺 陽	萌芽研究		テトラヘドラル異性からアトロプ異性への不斉変換と軸性不斉化合物合成への応用	
理工学部	教授	今岡 進	萌芽研究		有機溶媒耐性及び高温耐性シトクロムP450の精製と医薬品合成及び異物代謝への応用	
理工学部	助教授	井坂 元彦	若手研究 B		磁気記録の高密度化に向けた高性能誤り訂正符号の構成と評価	

【研究員・学生分】

研究代表者			研究種目		研 究 課 題	配分額(千円)
所属	職	氏名		審査区分		
理工学研究科	博士研究員	池羽田 晶文	若手研究 B		電場変調近赤外分光法による水素結合性液体の構造に関する研究	
理工学研究科	博士研究員	橋本 千尋	若手研究 B		高分子ゲルの自励振動ダイナミクスに伴うサブミリ網目構造の機構解明とその制御	
理工学研究科	博士研究員	森田 成昭	若手研究 B		全反射赤外分光法による生体適合性高分子へのタンパク質吸着のその場追跡	
理工学研究科	博士研究員	佐藤 春美	若手研究 B		放射光を利用した時間分解小角X線乱射による生分解性高分子のラメラ構造形成と熱挙動	
理工学研究科	博士研究員	小林 一樹	若手研究スタートアップ		マニュアルフリーマシを実現する基盤技術に関する研究	
理工学研究科	博士研究員	藤澤 隆史	若手研究スタートアップ		和音性の定量化と認知メカニズムの解明	
理工学研究科	学振DC1	柿谷 吉則	奨励費		緑色光合成細菌のアンテナ複合体クロロゾームの構造と励起状態のダイナミクスの解明	
理工学研究科	学振DC1	小林 豊晴	奨励費		効率的な不斉アザ電子環状反応の実現とアルカロイド天然物の実践的合成法への展開	
理工学部	外国人特別研究員	MANDAL A.	奨励費		半導体ナノ物質の構造と励起状態ダイナミクスの時間分解顕微分光による研究	
理工学部	外国人特別研究員	BOSSER A.-G.	奨励費		ネットワークを介したゲーム(オンラインゲーム)の数理モデルを確立すると共にシミュレータを開発する	

寄付金受け入れ状況

寄付金の受け入れ状況は、下記のとおりでした。

職	氏名	寄付者	寄付目的
教授	今岡 進	カネディアン アカデミイ テリーフォックス スラン委員会	理工学部今岡研究室がん研究推進のため
		A社	理工学部今岡研究室に対する研究助成
教授	岡田 孝	B氏	理工学部岡田孝研究室に対する研究助成
教授	尾崎 幸洋	C社	理工学部尾崎研究室の研究助成のため
教授	勝村 成雄	D社	理工学部化学科 勝村研究室に対する研究助成
教授	多賀登喜雄	E社	多賀登喜雄教授の学術研究奨励のため
教授	高橋 功	F社	理工学部高橋功教授研究室に対する研究助成
教授	田辺 陽	G社	田辺教授研究室の研究助成の為
		H社	理工学部田辺研究室に対する研究助成
教授	西谷 滋人	I 協会	理工学部情報科学科西谷研究室に対する研究助成
助教授	長田 典子	勸電気通信普及財団	理工学部長田 典子助教授の研究調査助成のため
助教授	松田 祐介	勸ソルト・サイエンス研究財団	海洋性珪藻 <i>Phaeodactylum tricornutum</i> の好塩性機構の解明 (理工学部松田助教授)

受託研究等受け入れ状況

受託研究・共同研究の受け入れ状況は、下記のとおりでした。

【受託研究】

職	氏名	委託者	研究課題
教授	石浦 菜岐佐	勸大阪産業振興機構	コンパイラ生成技術、デバッグ生成技術に関する開発
教授	今岡 進	A社	DNA免疫のためのプラスミド構築とそれを用いた抗体の作製
		B社	リコンビナントヒト薬物代謝酵素の発現量および活性評価
教授	尾崎 幸洋	C社	PHBHのキャラクタリゼーション研究
		D社	近赤外分光分析の検量線作成方法に関する研究
教授	片寄 晴弘	勸科学技術振興機構	認知的音楽理論に基づくデザイン転写と全体総括
		E社	BitsPuzzleプレイ時の脳活動のfNIRSによる計測
		F 商工会議所	
教授	勝村 成雄	G社	ホスホリパーゼ活性測定に有効な基質アナログの開発
教授	加藤 知	H社	電子線回折による角層細胞間脂質構造解析測定条件の確立
教授	金子 忠昭	勸新エネルギー・産業技術総合開発機構	大面積SiC革新的基盤技術の研究開発
		I社	TaCルツボ試作
教授	小山 泰	勸科学技術振興機構	X線回折法による紅色細菌およびヘリオバクテリアのコア複合体の構造決定とフェムト秒レーザー分光によるエネルギー伝達・電子伝達反応間のフィードバック制御の解明
教授	多賀登喜雄	J社	高速伝送無線対応の電波伝搬モデリング技術の研究委託
教授	田辺 陽	K社	「化合物、それらの中間体および周辺化合物の実用的合成法を指向した研究」への助言、指導
		L社	「化合物、それらの中間体および周辺化合物の実用的合成法を指向した研究」への助言、指導
		勸科学技術振興機構	水溶媒中でのpH制御による医薬品の環境調和型プロセス製造法
		M社	ポリエチレン・グリコール系材料の合成に関する研究
教授	玉井 尚登 (中戸 義禮)	勸科学技術振興機構	界面ナノ制御による高効率な太陽光水分解システムの創製
教授	西谷 滋人	N社	hcp金属の変形に関する計算機シミュレーション
助教授	山口 宏	文部科学省	神経幹細胞分化制御タンパク質群及び脳神経系ペプチドホルモン前駆体タンパク質の構造解析

【共同研究】

職	氏名	共同研究機関	研究課題
教授	今岡 進	A社	血管培養・試験装置の開発
		B社	Epoxyeicosatrienoic acid (EET)のLC-MS/MSを用いた分析定量法検討

職	氏名	共同研究機関	研究課題
教授	尾崎 幸洋	C社	FUV-ATRを応用した水の遠紫外分光分析による微量成分濃度測定技術の開発
		D社	振動分光法を用いた蛋白質高次構造解析
		(独)産業技術総合研究所	金及び銀を用いたナノ粒子のSEM・TEM解析
		E社	「真空仕様近接場RAMAN」の研究開発
		F社	「真空仕様近接場RAMAN」の研究開発
		G社 武蔵野大学	医薬品へのイメージング技術適用研究
教授	片寄 晴弘	H社	和太鼓の特性と人体(特に脳)に与える影響・有効性を調査する
教授	勝村 成雄	I社	スフィンゴリン脂質およびその類縁体の合成研究
		国立大学法人北海道大学 大学院先端生命科学研究院	新規スフィンゴシン誘導体の合成とその生化学的作用の解明
教授	北村 泰彦	茨城大学工学部	近赤外分光法を用いたインタフェース設計に関する研究
教授	木下 勉	J社	海洋生物からの新規蛍光物質の単離と同定
		K社	
教授	多賀登喜雄	L社	ユビキタス環境におけるアンテナの性能評価法に関する研究
		M社	車車間通信における周辺車両の遮蔽を考慮した伝搬モデルの開発
教授	高橋 和子	(独)産業技術総合研究所	空間表現の意味論に関する研究
教授	中津 良平	N社	運動制御用デバイス及びモジュールの開発
助教授	井坂 元彦	O社	無線伝送方式における符号化技術を用いた信頼性向上に関する研究
助教授	小笠原一禎	(独)日本原子力研究開発機構	相対論DV-ME法によるアクチノイド化合物の分光スペクトル解析
		P社	第一原理電子状態計算による既存蛍光体の解析および新規蛍光体の開発
助教授	巳波 弘佳	Q社	ネットワーク最適化のための組み合わせ理論

退任教員紹介 (2007年3月退任)

関学在 5 年の教育・研究に おける春秋

北 橋 忠 宏



5 年間、誰もが口にされる通り、思い返すとほんの一瞬であったが、人的にも物的にもこんなに贅沢な環境で教育・研究に勤しめる機会を与えて頂けたことを幾重にも感謝する。

退職に当たって、関学での教育と研究における体験を基に感想を記すことにする。

まずは研究面での収穫を語ろう。4 年目の春、情報科学科の第 1 期生 10 名を卒業研究学生(卒研生)に迎えたとき、実にうれしいことに、彼らのうちから卒業研究テーマの希望が出された。車両周辺の安全性への画像処理の応用を 3 名で挑戦するという。近辺を走行する車両の検出は、画像処理分野における永年の研究課題であり、すでに商用レベルの技術が開発されているため、私はこの分野に手を出す気にならないでいた。しかし学生の希望とあれば、検出対象をバイクと歩行者に絞って挑戦することにした。とくに歩行者の検出は、公にされている限り、研究が端緒についたばかりであるが、手強い課題であった。

一から出発して 2 年のいま、周りの評価はともかく、一応納得の行く結果に到達したのは、提案者を含む大学院生諸君の努力と自分たちが卒論で体験し、獲得した画像処理に関する知識・手法を第 2 期生に伝え、リードしてくれたチームワークの良さにあった。私の研究指導は、基本的なアイデアを示して軌道に載せることで、後はグループであるレベルまで引き上げてくれ、通常は 2 週間～1 ヶ月間隔でのミーティングと日常的な見まわりチェックで事足りた。昨年の卒業研究の折、この第 1 期生達への指導に少なからずエネルギーを要したことからはおよそ予想できないことであり、大収穫であった。

基本的な能力を備えていながら、以上とは対照的な一群の学生がいることも事実である。彼らも、指導教員が脅し(これが指導?)、褒めちぎりを繰り返しながら半年間、焦

点を絞って仕事をさせると、仕事の位置づけなどへの理解は不十分であっても、一応卒業研究として認めうる程度の結果を出してくれる。このことが、彼らが基本的な能力の水準を示していると言えよう。しかし、自分の若いときも同様とはいえ、明日のことを重く見ることなく、刹那の和みを楽しみ、そのときの欲求の充足に満足しているように見受けられる学生には心穏やかではられない。

関学に来てからの自分の振る舞いとこの学生の日々を見ると、このことが実は未来をもっていないことと係わりをもっているような気がする。というのは、私について言えば、学生の指導に当たり、頑固親父を演ずると称して、その時々勢いに任せて感じたことを直接的に伝え、学生に無用の痛みを与えもしてきた。しかししばらくこの大学に勤務するのであれば、先の研究室運営にも配慮して、もっと言葉を選んで学生を指導したと思う。私が未来を忘れた故の手荒な振る舞いであったと思っている。学生達の場合は、卒研という日本の大学ならではの機会を活用できない形で現れるのではないだろうか。卒研では程度の差こそあれ先端的な研究課題に教員と密に接して挑戦する。それには多少の苦しみを伴い、アルバイトや雑談、mixi の楽しみなどを制約するものの、その体験は職種を越えて将来の生活に役立つと信じるが、一部の学生は取り組む意欲に欠ける。将来の益を考えようとしめない態度が根底にあると映る。これが関学に留まる現象ではないようなのは“美しい日本”の建設には寂しく、悲しむべきことである。

教育面では、私は 1, 2 の講義内容について、自分の判断が正しかったのか否かがわからないまま去ることになる。全ての受講者を満足させることは難しいとしても、私としては手を抜いたどころか悪戦苦闘して準備した内容に、学生からは不満が示された。確かに比較される情報科学科の同僚の講義の完成度は極めて高い。同僚の講義に対する熱意には敬服すべきものがあり、それを支えている基本的能力がこれまたすこぶる高いのである。これと比較されると、学生の評価は当たっていることを認めざるを得ず、この歳になって親を恨むしか打つ手がなかった。一層の努力が必要だったとしても、個人的にはこれは限度を越えた要求に近かった。

再度申し上げるが、学生にしばしば言った通り、情報科学科の教員の学問的な水準と教育・研究に対する要求水準はほんとうに高い！ 学生諸君、君達は先生方の熱意に敬意を表し、自分たちが恵まれていることを十分に理解して欲しい。

情報科学科、さらには理工学部の、引いては関西学院大学の一層の発展を切に望んでいる。

英語カリキュラム編成時の思い出

山田 武雄



文学部で2年間の助手期間を経て、理学部に英語教員として受け入れて頂いて以来38年間、合計ちょうど40年間、関西学院大学に勤務いたしました。退職するに当たり、現在の理工学部英語カリキュラムの思い出に絞り拙文を書かせて頂きます。理学部に着任すると語学教育に熱心で、学部創設当時よりLL教室があり、アメリカ人宣教師やAFSの派遣教員が英会話を担当されてきたのを知り驚きました。しかし、その後、ネイティブによる英語の授業は非常勤の先生によって1コマ提供されるだけの状態が長く続きました。LL教室も半分の広さに縮小されましたが、学生諸君が熱心に利用してくれました。その熱意に応えようと録音テープや後にはReadingの副教材として映画を使い、LL教室でもビデオを見て練習できるようにすると共に、最新の人気映画も鑑賞できるようにしました。それにつれ、ますますネイティブの先生の必要性を痛感しました。そのうちに、やっと1992年に言語教育研究センターが設立され、全学的な英語インテンシブ・コースが開講されるようになり、学生数に比例して理学部にも1クラスだけ配分されました。このクラスは予想どおり開講当初からとても人気があり2倍以上の希望者が殺到し、多くの希望者が受講できませんでした。そんな学生諸君に同情する一方、理学部の学生諸君のクラスを暇さえあれば聴講しました。発音の明確さばかりでなく、学生たちを惹きつける指導法にも感心しました。そこで、このような授業を全面的に取り入れられないだろうかと思案し始めました。まず、定年退職された先生の後任をネイティブの先生にすることを提案しました。このようにして強健なリン先生が1996年に着任され頼もしい相棒を得ました。以来、ネイティブの非常勤の先生を増やし、日本人の先生とネイティブの先生の比率が50%になるまでにしました。1998年にリン先生の推薦で高校教育のベテランである長谷先生を加え、以後3人で常に議論しあうようになったのも楽しい思い出です。

語学の習得は莫大な時間の浪費となりがちなので、効率的なカリキュラムが必要です。そこで私は全ての英語科

目で学習している内容が関連するように考えました。例えばReadingでDNAを読んでいると、CommunicationでもDNAの構造を口頭説明できるようにし、WritingではDNAや遺伝について英語でまとめる練習をする。そのためには英文をしっかりと把握しなければならなくなり、3科目が一体化します。さらに全ての科目で文法的には例えば関係代名詞、分詞構文について重点的に練習する。このようにすると同類の単語が繰り返し使われ、文法的にも注意事項が集中します。このことを実行する為には教員間の密接な連携と協力が必要となり、必然的に週3コマの英語の授業と全ての教員が専任であり、3年生でも英語は最低週に1コマは必要であると考えました。この考えを神戸三田キャンパスへ躍進する計画が具体化するにつれ、私は各教室会議に説明して回り、殆どの希望が受け入れられ、私たちの責任もますます重くなりました。教育効果が教員も学生にも客観的に分かるように、入学時と2年の終了時にITP-TOEFLを全学生諸君に受けてもらうことにしました。また、あんなに小さかったLL教室が現在のような2教室とテレビ会議教室に発展し、パソコンが導入され、教育設備は信じられないほど充実しました。これらの設備の設計と、運用には中尾教育技術主事が多大な貢献をされています。慎重な常勤講師の採用人事の後、煩雑な受け入れ業務を終え、新しいカリキュラムの第1回目の学生諸君から、かなりの効果があがり始めました。英語が苦手な学生諸君に目立った学力向上が見られたのは嬉しい思い出となりました。さらに、3年生には「科学英語」を開講しましたが70%を超える受講者がありました。この科目ではIP-TOEICの受験を義務づけました。そして、夏休み中に「科学技術英語実習」を千刈キャンプ場で開講したところ多くの諸君が参加を希望し、選考しなければならないほどになりました。この実習ではリン先生の尽力でテレビ会議をイリノイ大学と行うことが出来、2004年9月に読売新聞が興味ある試みとして大きく写真付の記事にしてくれたのは嬉しいことでした。リン先生や長谷先生の努力は言うまでも無く、常勤講師の方々の功績であると深く感謝しています。今後もっと成果をあげなければと話し合っていたところ、浅野副学長が私たちのカリキュラムを上手くまとめ、見事なプレゼンテーションまでしてくださり、2005年度の「文部科学省特色GP」に採択されたのは私たちにとっては望外の喜びとなりました。何よりも常勤講師が2名増員されることになり、念願の1クラス30名が実現し感謝の気持ちで一杯です。私の退職後は英語教授法が専門の教員ばかりとなりますので、更に英語教育が充実することと思います。全く表面的なことしか書けませんでした。その折々の学院、大学と学部の執行部の方々をはじめ、すべての皆様への感謝の気持ちを推察していただければ幸いです。伝統ある関西学院大学と理工学部の一層の発展を祈念しています。

新任教員紹介 (2006年4月着任)



生命科学科 助教授
田中 克典

2006年4月に島根大学生物資源科学部生命工学科から本学理工学部生命科学科へ着任いたしました。元々出身が宝塚市で、10年少しの山陰地方での勤務（その間2年ほど米国サンディエゴに留学滞在）を経て、関西に戻ってまいりました。久々の関西圏での生活を楽しんでおります。極めて個人的なことですが、姉が本学部（旧理学部）化学科の卒業生でもあり、本学理工学部との何か縁のようなものを感じざるを得ません。

私の専門は分子細胞生物学で、酵母や植物を材料に真核生物の細胞機能制御メカニズムに関する研究を行っています。現在、二つのテーマを並行して研究しており、一つはタンパク質の翻訳後修飾因子一つである SUMO が細胞の機能を制御するメカニズムについての研究です。タンパク質は合成された後、様々な修飾を受けることでその機能の多様性を獲得しています。SUMO はユビキチンに似た修飾分子で、その生物学的機能が注目されています。私の研究室では、モデル生物として酵母と高等植物シロイヌナズ

ナを用いて SUMO 翻訳後修飾の生物学的機能の解明に取り組んでいます。もう一つのテーマは、細胞周期チェックポイントに関する研究です。細胞は DNA 損傷や DNA 複製の誤り等の異常を感知すると、細胞周期の進行を停止させ、生じた異常に対処するチェックポイントメカニズムを有しています。このメカニズムが破綻すると、我々人間では「がん」の原因となる染色体異常が生じてしまいます。そこで、酵母をモデル生物として活用して、このチェックポイントメカニズムの解明にも精力的に取り組んでいます。

これまで勤務してきました国立大学法人と私立大学の違いに戸惑いながらも、生命科学科をはじめとする理工学部の皆様のご協力のおかげで、何とか研究室を順調に立ち上げることができました。特に、前任者の豊島名誉教授が残して下さった設備・機器・基本的な試薬類などを殆どそのまま活用させて頂けたということもあり、無事卒業研究第一期生を送り出すことができました。研究の方も極めて順調に進行しており、一日も早く関西学院理工学部発の研究成果を学術論文として世間に公表できるよう、研究室のメンバーとともに日夜頑張っております。

今後、よりいっそう教育と研究の両面で伝統ある関西学院大学理工学部の発展に寄与すべく、努力を続けていきたいと考えております。どうぞ、よろしく願いたします。

NMR studies on the folding mechanism of pyrrolidone carboxyl peptidase from a hyperthermophile

瀬川研究室 飯村 哲史

タンパク質の折りたたみ反応は、これまでに多くの研究がなされてきたが、物理科学的にみるとまだ解明すべき問題が多く残っている。たとえば、ポリペプチド鎖が空間的に折りたたまれていく様子をアミノ酸残基間の相互作用に基づいて理解することにはまだ成功していない。分子レベルでの構造変化を実際に観測するためには NMR 分光法による研究が必須であるが、折りたたみ反応は通常数秒のオーダーで完了するため、構造変化の詳細を NMR 分光法で追跡するには速すぎるのが問題であった。本論文の著者は、超好熱菌由来のタンパク質である Pyrrolidone carboxyl peptidase (以後 PCP と略す) の折りたたみ反応が酸性 pH 領域で異常に遅くなるという性質を利用して、タンパク質の折りたたみ反応を NMR 分光法によって実時間で観測・追跡する研究に着手した。

分子量約 23,000 の PCP は NMR のピーク帰属を成功させるためには決して容易なタンパク質ではなかったが、 ^{15}N と ^{13}C で一様にラベルしたタンパク試料と、特定のアミノ酸だけを ^{15}N ラベルしたタンパク試料を作製して、様々な 3 重共鳴スペクトルを測定し、隣接残基間の交差ピーク情報に基づいて、各残基の ^1H 、 ^{15}N 、 $^{13}\text{C}_\alpha$ 、 $^{13}\text{C}_\beta$ 、 ^{13}C 核の共鳴周波数を連鎖的に帰属した。帰属可能な 192 残基のうち 157 残基の帰属に成功し、その結果は NMR データバンク (BMRB 10052) に登録されている。この NMR データを活用して、著者は PCP の折りたたみ反応を研究し、種々の重要な知見を得た。

はじめに、水溶液中モノマー状態の PCP と結晶中テトラマー状態の PCP の構造の比較研究を行った。つぎに著者は、PCP の折りたたみ反応に伴う ^1H - ^{15}N -HSQC スペクトルの時間変化を測定して、タンパク質の構造形成過程を残基レベルの分解能で追跡し、その結果、折りたたみ反応開始直後の数秒以内に PCP の C 末端側約半分のポリペプチド鎖が、2 次構造に富むが立体構造は不安定なクラスターを形成し、残りの N 末端側半分は自由度の大きな無秩序鎖状態になることを見出した。著者はこの状態を D_1 状態と呼び、 D_1 状態から天然状態 (N 状態) への構造変化は時定数が 7 時間程度の極めて遅い反応であること、さらにそれは、解析された約 90 残基にわたって同一の時定数をもつ驚くほど協同的な構造転移であることを発見した。さらに、協同的相転移の開始状態である D_1 状態の詳細が重水素交換 NMR 法によって研究された。著者は PCP の C 末端にある約 18 残基の $\alpha 6$ ヘリックスが D_1 状態ですでに安

定に形成されていることを見出した。さらに確認のため、 $\alpha 6$ ヘリックスの中央にある Ala 残基をヘリックスブレイカーである Pro 残基に置換した変異体を作製し、同様の重水素交換 NMR 法を用いて $\alpha 6$ ヘリックスが壊れることを実証した。

また著者は、超好熱菌由来の PCP に共通して存在する異常な環境下の Glu 残基の役割に注目した。この Glu 残基はタンパク質内部の疎水性コアに埋もれていて、一見、超好熱菌 PCP の構造安定性に矛盾するよう見える (常温菌 PCP の対応する残基は疎水性である)。しかし、これを親水性あるいは疎水性の他の残基に置換した 5 種類の変異体を作製して研究した結果、非解離型カルボキシル基が分子内で強い水素結合を形成して構造安定性に寄与していることが分かった。

有機ケイ素化合物の特性を活かした有用有機反応の開発

田辺研究室 飯田 聖

4 価の三置換シリル基は、有機合成上重要な役割を果たしている。当研究室では、アルコールのシリル化法として、シラザンに TBAF を触媒量作用させる触媒的シリル化法を報告している。そこで、さらに強力な方法を確立するため、シラザン - TBAF 触媒系の反応性について系統的な検証を行った結果、アニリノシランが非常に強力なシリル化能力を有することを見出した。この方法は、種々のアルコールに対し、速やかにシリル基を導入することが可能である。

さらに、この反応系において単独実験と混合実験における反応速度の逆転現象を観測した。すなわち、単純なアルコールと α -または β -ケトアルコールを等量混合してシリル化すると、それぞれ単独でシリル化した場合とは全く逆に、ケトアルコールが速くシリル化される。そこで、この現象の機構解明に着手し、時間分解 FT-IR による解析を行うことで中間体の捕捉に成功し、反応機構を解明した。

また、ケイ素-酸素結合を有するシリル基はアルコールの保護基のみならず、エノールシリルエーテルの部分構造として重要である。そこで、効率的な新規合成法として、塩基を触媒量に削減したシラザン - 塩基触媒系における触媒的合成法を開発した。ケトンには NaH 触媒、アルデヒドには DBU 触媒を用いることで効率的に反応が進行する。この方法は、塩基を触媒量にした初めての方法で、中性に近い条件下、室温付近、短時間でこなせる長所を有す。また、チオエステルのシリル化、すなわちケテンシリルチオアセタールの合成にも適用可能である。

さらに、シリル化反応の別展開として、新規脱シリル化法を開発した。すなわち、汎用的で経済的、さらに特徴

的な官能基選択性を有する TiCl_4 -ルイス塩基 (AcOEt or CH_3NO_2) 錯体を用いる TBS エーテルの脱保護法を見出した。この脱 TBS 化法の特徴として、(i) TBS エーテルに対し TiCl_4 を作用させた場合、クロル体が副生するがルイス塩基の添加により抑制できる、(ii) TiCl_4 単独の場合に比べ反応性が向上する、(iii) カルボニル隣接基関与で反応速度が格段に向上するなどの特徴を有す。また、隣接基関与の特性を利用して、1 β -メチルカルバペネムの脱保護へ適用したところ、目的の脱保護が効率的に進行することが分った。この方法は、1 β -メチルカルバペネムの実用的合成法の 1 つとして期待できる。

一方、当研究室では有機合成上基本的かつ重要な C-C 結合形成反応である Claisen 縮合の開発を長く行ってきた。その展開として、新規 Claisen 縮合の開発に取り組んだ。Claisen 縮合は発明以来 100 年以上経過した反応であるが、2 つの大きな問題点が残されている。(i) 一般性のある選択的交差型反応が確立されていない。(ii) α , α -二置換エステルを用いた場合、反応が進行しない。これらの問題を解決するため、エステルの活性化体であるケテンシリルアセタール (KSA) を用いる強力な Claisen 縮合の開発を行った。

酸クロリドまたはカルボン酸を求電子体、KSA を求核体として用いて反応を検討した結果、 TiCl_4 -アミン活性化剤を用いる交差型 Ti-Claisen 縮合を見出した。酸クロリドを用いる場合、*N*-メチルイミダゾールを活性化剤として添加することで首尾よく反応が進行する。すなわち、酸クロリドに *N*-メチルイミダゾールが作用することにより生じる高反応性 Acylammonium を、 TiCl_4 が二重に活性化した Double Activated Acylammonium を鍵活性中間体とする。また、求電子体にカルボン酸を用いる場合、スルホニルクロリドとの混合酸無水物を經由させることにより、高収率で、対応する β -ケトエステルが得られる。

さらに、これまで報告例のない触媒的 Claisen 縮合について検討を行った。その結果、汎用性の高いメチルエステルを求電子剤として用いる交差型 Claisen 縮合を見出した。この方法は従来のルイス酸反応剤とは全く異なり、NaOH を触媒量用いることが最大の特色である。

加えて、触媒的 Claisen 縮合のさらなる展開として、酸触媒による反応を目指した結果、当研究室が開発したエステル化酸触媒 Pentafluorophenylammonium triflate (PFPAT) を作用させることにより、効率的に Claisen 縮合が進行することを見出した。さらに、KSA よりも反応性の劣るエノールシリルエーテルも求核体として適用でき、対応する β -ジケトンが良好な収率で得られる。これまでの Claisen 縮合の方法では、この C-アシル化は進行しない。

置換基の立体障害を受けやすい従来法の Claisen 縮合の性格を考慮すると、これらの方法は、極めて高い反応性を示すことから、現時点で「最強の炭素-炭素結合形成能を有す Claisen 縮合」といえる。

中胚葉形成過程における *Xenopus* Suppressor of Hairless の細胞運命決定機構に関する研究

木下研究室 伊藤基章

生物が様々な組織や器官を有する成体を形作るためには、発生過程において細胞間の情報伝達による厳密な分化制御が必須である。この情報伝達のメカニズムを解明することは、発生生物学的知見だけでなく、再生医療分野への貢献度が高いことから、現在まで多くの研究者が取り組んでいる。

本研究は、直接的な細胞間の情報伝達機構である Notch シグナルについて、その構成因子である転写調節因子 Suppressor of Hairless のアフリカツメガエルホモログの新たな機能を示したものである。

Notch シグナルは、Su(H) を介した遺伝子発現を制御することで細胞の分化運命の決定に関与する重要な情報伝達であることが知られている。特に、一次神経形成の分化制御には Notch シグナルが重要であることが詳細に解析されてきたが、一次神経形成期以前の機能に関しては不明な部分が多い。また、XSu(H)1 は、Notch シグナルの転写調節因子として一次神経形成に関与することが報告されているが、XSu(H)2 に関する知見は全くない。

アフリカツメガエルの Su(H) ホモログである XSu(H)1 と XSu(H)2 の初期発生期における各転写産物の発現解析を行った結果、XSu(H)1 は従来の報告にあるように初期発生期には常に転写産物が検出された。一方、XSu(H)2 は XSu(H)1 と同様に初期発生には常に転写産物が検出されたが、未受精卵から胚葉形成期まで豊富に存在することが特徴的であった。また、XSu(H)1, XSu(H)2 の空間的発現解析の結果、胞胚期 (初期胚葉形成期) にこれらの転写産物が一様に発現していることがわかった。

XSu(H) の初期発生期、特に中胚葉形成における役割を調べるため、翻訳阻害剤であるモルフォリノアンチセンスオリゴを用いて、XSu(H)1, XSu(H)2 それぞれのノックダウン胚の初期発生過程を観察した結果、XSu(H)2 ノックダウン胚が一次神経形成期以前の胚葉形成期に原腸陥入異常を示した。このような発生異常は、XSu(H)1 ノックダウン胚では観察されなかった。また、XSu(H)2 ノックダウンによる原腸陥入異常は XSu(H)1 mRNA ではレスキューできず、XSu(H)2 mRNA でレスキューされた。このことは、アフリカツメガエルをはじめ多くの脊椎動物で最初の分化現象である胚葉形成期において、XSu(H)1 と XSu(H)2 の機能が異なること示している。XSu(H)2 ノックダウン胚の組織形成への影響を観察した結果、外胚葉組織への影響は見られず、中胚葉組織の欠失が見られ、胚葉形成期中胚葉マーカー Xbrachyury の遺伝子発現の欠失が確認された。この XSu(H)2 ノックダウンによる原腸陥入異常と Xbrachyury の欠失は、Notch シグナルの活性化型

分子である NICD によりレスキューされなかったことから、XSu(H)2 による胚葉形成期の細胞の分化制御は Notch シグナル非依存的であることが示唆された。さらに Notch シグナル非依存的であることを示すために、Notch シグナルの標的遺伝子である XESR-1 を介していないか検討したところ、XESR-1 は Xbrachyury の遺伝子発現に対して転写抑制因子であること、XSu(H)2 ノックダウンによる Xbrachyury の遺伝子発現の欠失をドミナントネガティブ XESR-1 によりレスキューできないことがわかった。これらの結果は、XSu(H)2 が XESR-1 を介した Notch シグナルとは独立した経路を介して中胚葉形成に関与することを示すものである。

最後に、XSu(H)2 による中胚葉形成期の新規標的遺伝子を明らかにし、XSu(H)2 はこの新規因子を介して中胚葉形成に関与することを証明した。XSu(H)2 による中胚葉形成の制御機構を詳細に解析するため、マイクロアレイを用いて胚葉形成期における XSu(H)2 の標的遺伝子を網羅的に探索し、Notch シグナルにより制御されない因子の中で ES 細胞の分化制御の中心的分子である POU class V のアフリカツメガエルホモログ Xoct25, Xoct91 を同定した。XSu(H)2 ノックダウン胚では、Xoct25, Xoct91 の遺伝子発現の欠失が確認された。また、Xoct25 の機能阻害分子を注入した胚では、XSu(H)2 ノックダウン胚と同様に中胚葉マーカー Xbrachyury の遺伝子発現の欠失が確認された。XSu(H)2 ノックダウンによる Xbrachyury の遺伝子発現の欠失が Xoct25, Xoct91 の遺伝子発現の欠失に起因するか検討した結果、XSu(H)2 ノックダウンによる Xbrachyury の遺伝子発現の欠失は Xoct25, Xoct91 によりレスキューされた。このことから、XSu(H)2 が Xoct25, Xoct91 の遺伝子発現を介して中胚葉形成に関与することが示唆される。また、XSu(H)2 による Xoct25, Xoct91 の遺伝子発現制御が、直接又は間接制御なのかを検討するため、Xoct25 の遺伝子を制御する上流領域を単離・同定した。この Xoct25 上流領域内に保存されている Su(H) paired binding site (SPS) が、Xoct25 の遺伝子発現に必須であることをルシフェラーゼ解析により示すとともに、この SPS に XSu(H)2 が直接結合することをクロマチン免疫沈降法により示した。このことは、XSu(H)2 が Xoct25, Xoct91 の直接的な遺伝子発現制御を介して Xbrachyury の遺伝子発現を制御していることを示唆させる。

以上の結果は、XSu(H)2 が Notch 非依存的に Xoct25, Xoct91 の遺伝子発現を直接制御することで中胚葉形成に関与するという、XSu(H)2 の新たな機能を示している。また、ES 細胞の分化制御の中心分子である POU class V 因子の遺伝子発現制御を直接制御することから、今後の再生医療分野への貢献が期待される知見である。

色素蛋白複合体中のカロテノイドとクロロゾーム中のバクテリオクロロフィルの励起状態の性質：バクテリア光合成系でそれらの構造が集光作用と保護作用の機能をどのように発現しているか

小山研究室 柿谷 吉 則

紅色光合成細菌の色素蛋白複合体に結合した「カロテノイド」および緑色光合成細菌のクロロゾームに含まれる「バクテリオクロロフィル」の励起状態の性質を、構造との関係に注目して、光合成における中心的な役割を演じている両色素の光捕獲作用と光保護作用のメカニズムについて研究を行った。

カロテノイドは光合成系の様々な色素蛋白複合体に結合し、その機能を発現している。補助集光作用と光保護作用が、どのような構造によって実現されているのかに注目した。

光反応中心 (RC) に結合した 15-*cis* カロテノイドが、三重項エネルギー散逸の過程でどのような役割を演じているのか、そのメカニズムについて時間分解電子スピン共鳴 (EPR) 分光を用いて明らかにした。その結果、以前から小山研究室で提出されていた「中央の二重結合周りの回転によって生じる軌道角運動量の変化が、スピン角運動量の変化、即ち三重項状態の緩和を引き起こす」という「三重項散逸のメカニズム」を証明し、X 線結晶構造解析によって決定された結合部位における三重項カロテノイドの具体的な構造変化のモデルを初めて提示した。

様々な紅色光合成細菌からアンテナ複合体 (LH1, LH2), RC, コア複合体 (RC-LH1) を調製し、サブマイクロ秒領域の時間分解吸収スペクトルを測定して、それらに含まれるカロテノイドの三重項状態の寿命を、「共役鎖長依存性」という視点から考察した。光合成の最小単位としての RC-LH1 内に働く三重項エネルギー散逸における「特別な制御メカニズム」の存在を明らかにした。

共役二重結合数 $n=9-13$ の様々なカロテノイドを生合成出来る紅色光合成細菌 *Rvi. gelatinosus* の LH2 と RC に結合したカロテノイドの共役鎖長の自然選択について調べた。小山研究室では「LH2 では all-*trans* 型、RC では 15-*cis* 型が選択されている」というコンフィギュレーションの自然選択を提唱してきたが、今回の研究成果により、「LH2 では共役鎖長の短いカロテノイド」が補助集光作用のために、「RC では共役鎖長の長いカロテノイド」が光保護作用のために結合していることが判った。

緑色光合成細菌が持つ「クロロゾーム」という構造物は、太陽からの光エネルギーを捉えて光反応中心に一重項エネルギーを伝達している光アンテナ装置である。バクテリオクロロフィル *c* (BChl *c*) の高次会合体から成ることが知られているが、未だその構造は明らかになっていない。クロロゾームの光アンテナ装置としての役割の解明を目指して、一連の研究を行った。

サブピコ秒～サブマイクロ秒時間分解吸収分光を用いて、クロロゾームの励起状態ダイナミクスについて研究を行った。サブピコ秒領域では、一重項-一重項消滅反応、一重項分裂反応、三重項-三重項消滅反応といった様々な励起子反応によって、Qy 状態からの誘導放出を巧みに利用した高効率のエネルギー散逸を行っていること、またサブマイクロ秒領域では、クロロゾームの二量体への可逆的解離を介した熱エネルギーの散逸を行っていることが明らかにされた。

固体状態の BChl *c* の会合構造を、高分解能固体核磁気共鳴 (NMR) 分光を用いて決定した。¹³C-BChl *c* だけのサンプルと、¹³C-BChl *c* と ¹²C-BChl *c* を 1:1 に混合したサンプルとを用意してスピン拡散スペクトルを測定し、両者の強度の減少 (1/2 と 1/4) から「分子間 ¹³C 磁気双極子相互作用」を選択的に抽出することによって、会合構造の決定を行った。その構造は、二量体累積構造と単量体累積構造が共存している特異な構造であることが判った。

脂質一重膜で被われた BChl *c* 会合体であるクロロゾームの構造決定には、「クロロゾームの再構成」が必要不可欠である。クロロゾームの再構成法を開発し、①形態学的な視点、②分光学的・回折学的な視点、③励起状態のダイナミクスによる視点で評価を行ったところ、①形態学的にはほぼ同じだが若干長い構造を持ち、②分光学的・回折学的にはほぼ同一の性質を示し、③励起状態のダイナミクスに関しては区別のつけられない標品が出来ていることが明らかにされた。

今回開発した方法で調製した再構成クロロゾームについて、固体高分解能 NMR 分光を用いて「クロロゾーム内の BChl *c* の会合構造」を決定し、それから期待される励起状態のダイナミクスに関して考察した。その構造は、基本的には固体状態の BChl *c* と同様であったが、シリンダー状構造であることが判った。BChl *c* 分子の電子雲の重なりやカップリングを持って、内在する直線的二量体累積構造と螺旋状の単量体累積構造が、効率の高い「一重項および三重項エネルギーの伝達」と「散逸の道筋と励起子反応」の存在を示唆しており、光捕獲作用と光保護作用を促進していると考えられるものであった。

多成分連結型不斉アザ電子環状反応の開発とピペリジンを核構造とするアルカロイド合成への展開

勝村研究室 小林 豊 晴

アルカロイドの多くは様々な生理活性を示すと共に複雑な構造を持つ。そのため、新たに開発した反応や合成法の有用性を示すための標的化合物として取りあげられ、数多くの合成研究が行なわれてきた。これら多様なアルカロイドの中でもピペリジン環に注目すると、多置換シクロヘキサンがテルペン類の基本構造単位であるのと同様に、多置

換ピペリジンは様々なアルカロイドの基本的単位となる核構造と見なすことができる。そこで、一つの鍵反応を基盤としてピペリジン環上の望む位置に望む立体化学で置換基を導入し、様々なピペリジン骨格を構築することができれば、このような合成法はこれらアルカロイド合成のための新たな戦略としてその展開が期待される。

これまでに所属研究室で開発されてきた不斉アザ電子環状反応は、4 環が縮環したアミノアセタール化合物を高立体選択的に与え、この化合物はジヒドロピリジン等価体であり、ピペリジン化合物の合成前駆体として位置づけられる。すなわち、不斉アザ電子環状反応を基盤とした新規アルカロイド合成法への展開が期待される。そこで、このアミノアセタール化合物のより簡便な合成法として、一つの反応容器内で Stille カップリングと不斉アザ電子環状反応を連続して行なう多成分連結型反応の実現を目指し研究を行っている。

種々検討の結果、光学活性アミノインダノール誘導体、ビニルヨウ素化合物、ビニルスズ化合物の 3 成分を一つの反応容器に入れ、Pd 触媒を用い LiCl と MS4A を加えて加熱することで、2ヶ所での立体化学を制御しながら 4ヶ所での結合形成を一挙に進行させ、高立体選択的にアミノアセタール化合物を 80% の収率で得ることに成功している。これまでの段階的な方法では 30% 程度であり、大幅な収率の向上と反応時間の短縮を実現している。また、種々のビニルスズ化合物を用いて反応を行い、対応するアミノアセタール化合物を満足のいく収率で高立体選択的に得ている。この時、これまでの段階的な不斉アザ電子環状反応より、生成物が高い立体選択性で得られることを明らかにした。この興味深い現象を詳細に調査した結果、加熱条件下のワンポット反応ではこれまでの反応速度論支配とは異なり、熱力学的支配により立体化学が制御されることを明らかにしている。また、得られたアミノアセタール化合物からピペリジン化合物を合成するためにはインダノ基の除去が必要となるが、*n*-プロピルアミンと四酢酸鉛を作用させることにより、収率良く目的物が得られることを見出した。このようにして、種々の 2-アリアルピペリジン誘導体の合成、それに基づき 2,3,4-置換ピペリジン骨格を持つ 20-エピウレインの不斉形式合成を達成した。

また、多成分連結型反応の展開として、窒素源にメタンホルホンアミドを用いるユニークなワンポット 2-アリアルピペリジン合成法も確立した。

続いて、不斉アザ電子環状反応の生成物から 2,4,6-置換キラルピペリジンの立体選択的合成を行なっている。4 位の立体化学を、マグネシウムによる還元および Raney-Ni を用いた接触水素添加により、 α および β へそれぞれ制御することに成功している。C4- α 体からは、水酸基の保護の有無により、アミノアセタール部へ異なった立体化学をもつメチル基を立体選択的に導入している。また、C4- β 体からは、10:1 の高い選択比で α 配置のメチル基を導入した。このように不斉アザ電子環状反応生成物から、立体化学を制御しながら 3 種類の 2,4,6-置換キラルピペリジン

の合成に成功している。またこの手法を用い、インドリジンアルカロイド、(-)-デンドロプリミンおよびその2つの立体異性体の不斉合成をそれぞれ達成している。

続いてペペリジン環の5位に置換基を導入するため、4置換のビニルヨウ素化合物を用いたワンポット反応の実現を検討している。検討の結果、溶媒にジオキサンを用い、四置換オレフィン上のエステル基として *t*-Bu エステルを用いることで、満足のいく収率で対応するアミノアセタール化合物を得ることに成功した。この結果は、これまでのワンポット反応より一つ多い3ヶ所での立体化学を同時に制御する極めてユニークな成果と言える。このときメチルエステル基を持つ4置換オレフィンから、新規キラルラクタム化合物が得られることも見出した。この反応により得られたアミノアセタール化合物から、コリナンテイドールの不斉合成を達成している。

このように本研究では、新たに、熱力学的支配による立体化学制御を伴うワンポットでの多成分連結型不斉アザ電子環状反応を開発し、それを鍵反応として、多様な置換様式を持つアルカロイド合成のための新規合成戦略の確立を実現している。今回開発した合成法を基に、今後さらに複雑なアルカロイド合成への展開が期待される。

Title: Structural Studies on 3-Hydroxybenzoate Hydroxylase and its Transcriptional Regulator from the Aerobic Soil Bacteria *Comamonas testosteroni* KH122-3s

邦題:好気性土壌菌*Comamonas testosteroni* KH122-3s株由来3-ヒドロキシ安息香酸水酸化酵素及びその転写制御因子に関する構造学的研究

山口研究室 廣本 武史

Comamonas testosteroni KH122-3s 株はリグニンの中間代謝産物である3-ヒドロキシ安息香酸(3-HB) 或いは4-ヒドロキシ安息香酸(4-HB) を唯一の炭素源かつエネルギー源として生育可能な好気性土壌菌である。もう1つの異性体、サリチル酸(2-HB) を利用することはできない。本菌株において3-HB 及び4-HB は、それぞれに特異的に作用する水酸化酵素(MHBH 及び PHBH) によりプロトカテク酸(3,4-DB) に異化された後、ジオキシゲナーゼによる開環反応を経て最終的にTCA サイクルに入り、完全に資化される。MHBH は補酵素FAD を有し、NADPH 及び分子状酸素を各1分子消費して3-HB を3,4-DB に異化する反応を触媒するモノオキシゲナーゼである。近年問題となっている環境ホルモンとして知られているように、フェノール誘導体或いはジヒドロキシ安息香酸誘導体には強い細胞毒性を示す化合物が多く、芳香族化合物の位置特異的な水酸化反応はエネルギーの獲得のみならず、個体

維持に重要な役割を果たしている。PHBH に関しては同じグラム陰性菌の *Pseudomonas* 属細菌において、その生化学的特性から立体構造に至まで詳細な研究がなされている。一方、MHBH は *Comamonas* 属細菌において初めて単離・同定され、その一次構造を含め、ほとんど知見が得られていなかった。そこで本研究では、MHBH がどのように基質を認識し、位置特異的な水酸化反応を触媒しているのか、その立体構造を基に解明することを試みた。

筆者は、*C. testosteroni* 由来 MHBH の基質複合体及びキセノン誘導体の結晶構造を決定した。MHBH は結晶中においてホモ2量体構造を形成し、各サブユニットは3つのドメイン(Domain I、II 及び III) で構成されている。ここでは MHBH に対し高い構造類似性を示す担子菌系酵母 *Trichosporon cutaneum* 由来フェノール水酸化酵素(PHHY、rmsd 1.9 Å) 及び *Pseudomonas fluorescens* 由来 PHBH (rmsd 2.8 Å) と構造を比較し、基質認識に重要な構造特性を明らかにした。1つはタンパク質内部の活性中心と溶媒領域とを繋ぐ大きなチャンネル構造である。このチャンネルは PHHY 及び PHBH には存在しておらず、異なる基質輸送経路の存在を示唆している。ドメイン I と II の間に形成されたチャンネルは、疎水性領域と親水性領域とに分かれた二層構造を有しており、基質輸送時の配向の制御に適した構造であると考えられる。もう1つは基質結合ポケットにおける立体障害である。活性部位近傍の基質結合ポケットには3-HB1分子が結合していた。そのポケットは3-HB の分子構造と同じ形状を有しており、芳香環上の異なる位置に存在する置換基或いは異なる官能基を基質結合時に生じる立体障害により識別することを可能にするだろう。またFAD 依存型水酸化酵素において、もう1つの基質である分子状酸素の結合部位についての知見が得られていなかった。そこでキセノン誘導体の結晶構造を決定し、基質結合部位近傍の疎水性ポケットを見出した。このポケットは水酸化を受ける基質のC4炭素原子に十分近い位置(約5 Å) に存在しており、酸素分子の結合部位ではないかと予想される。溶媒領域へと繋がるチャンネルの疎水性領域は酸素分子の供給にも寄与しているのかも知れない。

C. testosteroni において *mobA* は3-HB 存在下で誘導的に発現する。その菌体内発現量は総タンパク質量の約4%に達し、比較的強いプロモーターにより支配されていることが期待された。しかし、その制御機構に関する知見はほとんど得られておらず、また3-HB をリガンドとする転写制御因子についても報告がなされていなかった。そこで筆者は *mobA* 周辺領域の塩基配列を新たに決定し、*mobA* 上流に位置する転写制御遺伝子 *mobR* を見出した。MobR は MarR (multi antibiotic resistance regulator) ファミリーに属する転写抑制因子群に対し高い相同性を示す。ここでは主に生化学的手法を用い、MobR が *mobA* の発現を負に制御していることを明らかにした。またCDスペクトルにより MobR と3-HB との相互作用について調べた結果、3-HB の結合に伴う MobR のアロステリックな構造変化を

見出した。MarR ファミリーに属する転写抑制因子について幾つかの結晶構造が報告されているが、リガンドの結合によって誘発されるタンパク質不活化の分子メカニズムは完全には明らかになっていない。本研究がその解明の礎となることを期待している。

Structure, Dispersibility, Crystallinity, and Morphology of Biodegradable Polymer Blends Studied by Microspectroscopy, Polarized Light Microscopy, Differential Scanning Calorimetry, and Wide-angle X-ray Diffraction

尾崎研究室 古川 剛志

本論文は4つの章で構成されている。第一章は、顕微分光法(赤外、ラマン)、偏光顕微鏡観察、DSCによりPHB/PLLAブレンドの結晶性と構造の評価に関するものである。偏光顕微鏡観察から、PHBとPLLAの球晶構造はサイズや複屈折率に違いがあることが確認された。PHBの顕微スペクトルにおける結晶性バンドの中には、PHBの結晶格子のa軸方向に形成される $\text{CH}\cdot\cdot\text{O}=\text{C}$ 水素結合によるバンドも 3009cm^{-1} に観測された。また、非球晶部位においてもPHBが微結晶を形成していることが示唆された。つまり微小スポットにおいてブレンド成分がどのような状態にあるかの知見を顕微スペクトルから得ることができることを明らかにした。PHB/PLLAブレンドでは20/80ブレンド以外では球晶構造が確認され、その球晶構造がPHB成分であることが確認された。またPHB成分はブレンド中でも $\text{CH}\cdot\cdot\text{O}=\text{C}$ 水素結合を形成していることを新たに明らかにした。PHB/PLLAブレンドの非球晶部位の顕微スペクトルではブレンド比率に応じてPHBとPLLAのバンド強度が変化するが、そのスペクトルからもPHBが微結晶を形成していることがわかった。

第二章は、WAXD、DSC、偏光顕微鏡観察、顕微赤外分光法によりホモポリマーブレンド(PHB/PLLAブレンド)とコポリマーブレンド(P(HB-co-HHx)/PLLAブレンド)の相溶性、結晶性と構造の比較について述べている。PHB/PLLAブレンドとP(HB-co-HHx)/PLLAブレンドにおいて、各ブレンド成分はブレンド中でも固有の結晶格子をそれぞれ保っていることが確認されたが、球晶構造の発現に相違が見られた。これは共重合部位(HHx)の導入により、P(HB-co-HHx)はPHBに比べ結晶化度が低下するため、ブレンド比率によっては非晶状態で微分散するためと考えられる。また、ブレンド比率の変化により、PHB/PLLAブレンドとP(HB-co-HHx)/PLLAブレンドの各ブレンド成分のガラス転移点(Tg)はほぼ一定であるが、結晶化温度(Tc)は異なる動きをする。つまりPHB/PLLAブレンドとP(HB-co-HHx)/PLLAブレンドは共に非相溶(immiscible)ブレンドであるが、相容性(compatibility)が

異なることが示された。

第三章では、WAXD、DSC、温度変化赤外分光法を用いてPHB/PLLAブレンドの各ブレンド成分の熱的挙動について研究した結果を議論している。PHBとPLLAは共に融点付近まで結晶構造が保たれ、融点を超えてそれらの構造が一気に崩れることがわかった。PLLAはTgを超えると、ブレンド中においても結晶化が進行することも明らかになった。また、PHBの $\text{CH}\cdot\cdot\text{O}=\text{C}$ 水素結合はブレンド中においても温度上昇に伴い徐々に弱くなることを明らかにした。これらのブレンド成分の結晶構造の熱挙動はブレンド比率にほとんど影響を受けず、PHBとPLLAの固有の挙動に近いことも示された。

第四章は、ラマンマッピング、走査型電子顕微鏡(SEM)観察、WAXD、DSCによるポリエチレン/ポリプロピレンブレンドの形態観察と結晶性および構造の評価に関するものである。本章ではポリエチレンとして高密度ポリエチレン(HDPE)、直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)、メタロセンポリエチレン(MEPE)の3種類をそれぞれポリプロピレン(PP)と熔融混練法により作製したHDPE/PP、LLDPE/PP、MEPE/PPを用いている。MEPEはLLDPEの一種だが合成時の触媒の違いによりHDPEやLLDPEに比べて結晶化度が非常に低く、熔融時の物性の一つであるMFI(Melt Flow Index)の値も非常に大きい。各ポリマーブレンドは熔融混練法により作製したため、MEPE/PPブレンドのブレンド成分の分散性は、HDPE/PPブレンドおよびLLDPE/PPブレンドの各ブレンド成分の分散性と大きく異なり、PPの結晶化においてもMEPE/PPブレンドのみが異なる挙動を示すことを明らかにした。

Spectroscopic Studies of Thermal Unfolding Process and Methanol-Induced Tertiary and Secondary Structure Changes of Granulocyte-Colony Stimulating Factor at Acid pH

尾崎研究室 山崎 勝由

本論文は4つの章で構成されている。第一章では、pHの異なる溶液中におけるG-CSFの熱安定性、変性の可逆性を、円二色性(CD)と赤外(IR)分光法を用いて調べた結果について報告している。また、熱安定性、可逆性の評価への測定条件(蛋白質濃度、昇温速度)の影響について検討した結果についても述べている。変性温度はpH 2.8が最も高く、可逆性はpH 2.0で最も高かった。変性温度は、可逆性が低いpH程、濃度、昇温速度などの影響を受けた。また、CDとIRの測定条件を近づけることにより、両者ではほぼ同じ変性温度が得られることが明らかとなった。

第二章では、酸性条件下でpDの異なる溶液中での熱変性過程を、IR分光を用いて調べ、アグリゲーション生成のメカニズムを研究した。この研究の結果、G-CSFの熱変性では、 α -helixからunordered structureに変化した後、

unordered structure 間の相互作用によりアグリゲーションが形成されることがわかった。また、pD が低い程、アグリゲーションの生成温度は高く、pD 2.1 ではアグリゲーションの生成量も少なかった。

第三章は、G-CSF の熱安定性、変性の可逆性への塩濃度の影響に関するものである。この章に述べられた研究の結果、塩濃度が高くなると、unordered structure 間の電氣的反発がマスクされ、アグリゲーションの生成温度が低下し、その生成量も増加することがわかった。このことから、塩化ナトリウム非存在下では、unordered structure 間の電氣的反発により、pH が低い程、アグリゲーションが生成しにくいと考えられた。

第四章では、メタノールの G-CSF の高次構造への影響について研究した結果について報告している。この研究の結果、30% メタノールでは、G-CSF は native-like な二次構造は保持しているが、三次構造は一部壊れており、8-anilino-1-naphthalene sulfonic acid (ANS) に結合可能な疎水性コアが存在することが示唆された。このことから、30% メタノール存在下では G-CSF は native 構造とは異なる中間体の構造を形成していると考えられた。

半導体GaAs表面のラフネス制御と タンパク質固定化機能 – Silaffinタンパク質 によるシリカ形状制御を目指して –

金子研究室 遠藤佳祐

現在、微細加工技術の観点から、珪藻は SiO_2 を主成分とする被殻をもち、その被殻形成である自発的構造物形成過程（自己組織化）が注目されている。1999年 Krogerらによって、珪酸を数百 nm 程度の大きさの顆粒状に凝集（固体シリカを形成）させるタンパク質である silaffin が *Cylindrotheca fusiformis* の被殻から精製された。2005年、我々の研究グループは大腸菌の形質転換を利用した組換え silaffin の大量発現系を構築し、組換え silaffin によるシリカ形成を確認した。silaffin の固体表面への固定に関する研究では、塗布したポリマー表面上へのものは知られているが、半導体基板上への直接固定化は報告されていない。一般に、タンパク質の固定化には、電気的要因（イオン電荷均衡）と構造要因（表面形状）が知られているが、本研究では光デバイス等へ展開可能な化合物半導体 GaAs 基板を silaffin 固定のための支持担体を選び、構造要因の観点から固定化可能な条件探索を目的とした。我々は GaAs 表面ラフネス制御基板の作製に当たり、酸化膜表面上に MBE法を用いて GaAs 多結晶を少量堆積させ、所望のラフネスを制御する手法を確立した。そして、この表面上へ比較タンパク質として β -D-Galactosidase を用いて定量的な吸着量を測定したところ、明らかなラフネス存在性を見出した。同様の手法を用いて、組換え silaffin の固定化を試みたところ、固体シリカの生成効率に対して最適ラフネスが存在すると考えられる結果が示唆された。

MBE法を用いた表面原子拡散場制御 による選択成長：

- 過熱水蒸気を用いた酸化膜改質とマスク機能 -

金子研究室 大場丈司

近年ナノテクノロジーとして代表される半導体表面における微細加工技術は急速に進歩している。従来の光リソグラフィ技術はパターン一括転写のための露光マスクと感光性を有する有機レジストを必要とした。我々の研究室では従来の露光マスクの代わりに電子線直接描画法を、有機レジストの代わりに GaAs 基板表面を覆う自然酸化膜を無機レジストとして用いたマスクレス・レジストレス・リソグラフィ技術を開発した。この技術は GaAs 基板表面の自然酸化膜上に電子線の直接照射を行うことにより、改質

された酸化膜領域が後工程の成長プロセスに対して選択的マスク耐性を有するものである。本技術における、GaAs パターン基板上への選択成長を行うには、厚さ約 3 nm の自然酸化膜を電子線照射により改質させて、その表面自然酸化膜中に良質な Ga_2O_3 を形成させることが重要である。そこで本研究では、過熱水蒸気を導入することにより自然酸化膜中の良質な Ga_2O_3 を制御し、新たなマスク機能を得ることを目的とし、MBE法により得られた3次元構造物からマスク機能の検討を行った。その結果、過熱水蒸気照射により自然酸化膜中に結晶性の高い Ga_2O_3 が得られた。このことから酸化膜改質モデル及び改質酸化膜上の Ga 拡散からの GaAs 3次元構造物形成モデルを立てた。新たに過熱水蒸気照射することにより得られたマスクを用いた微細化に向けた GaAs 選択成長も行った。

高温気相環境下における単結晶SiCの表面 不安定性と形状制御

金子研究室 奥城 慎太郎

六方晶の結晶形をもつ単結晶 SiC では {0001} 面が最も表面自由エネルギーが低い。しかし、従来の SiC 表面改質方法である気相環境下での高温ガスエッチング用いては、転位欠陥からの不均一なエッチングが発生するため、{0001} 面の平坦化が達成されていない。そこで我々は SiC {0001} 面の平坦化を目的に、新しい物理環境下での高温気相表面形状制御技術である Si 雰囲気アニール（エッチング技術）と SiC-Si 雰囲気アニール（気相成長技術）を用いて 4H-SiC {0001} 面に対する不安定性の議論をもとに、高真空アニール後の新しい Si 雰囲気アニールを提案する。

{0001} 面の Si 雰囲気アニールでは、アニール前基板表面に存在する表面欠陥や研磨傷を含む不安定サイトからの優先的なエッチングによって巨視的な三次元構造（マウンド）が形成された。また {0001} 面の SiC-Si 雰囲気アニールでは、成長因子が多くなると、表面には等方的な側面で囲まれたアイランドが形成され、表面自由エネルギーは増大した。

高真空アニール後の Si 雰囲気アニールとは、まず高真空アニールによる SiC 表面の炭化によって表面欠陥や研磨傷を含む不安定サイトを分解する。次に Si 雰囲気アニールを行い、炭化層をアモルファス SiC に再結晶化させる。その後エッチング反応によりアモルファス SiC を除去し、その結果、安定な SiC {0001} 表面の露出に成功した。

Comparative First-Principles Study of ATiO₃ Perovskite Oxides (A = Ba, Sr, and Pb)

Hayafuji Lab. Hironori Kawanishi

A comparative study of the electronic structures of BaTiO₃, SrTiO₃, and PbTiO₃ is performed in order to identify the atomistic factors governing the occurrence of a ferroelectric or antiferrodistortive (rotating-type) phase transition in ATiO₃ perovskite oxides. The discrete variational-X α molecular orbital method is employed to calculate the electronic structures of BaTiO₃, SrTiO₃, and PbTiO₃ in a cubic lattice. The changes in the strength of the A-O (A = Ba, Sr, and Pb) and Ti-O covalent interactions are determined as a function of the rotation angle of TiO₆ octahedron and the ferroelectric displacement of Ti and O. A comparison of the calculated results indicates that the rotation of TiO₆ octahedron and the ferroelectric displacement are dominated by the A-O and Ti-O covalent interactions, and that the type of phase transition that occurs (ferroelectric or antiferrodistortive) in these perovskite oxides is governed by the delicate balance between the strength of the A-O and Ti-O covalent interactions.

Electronic structures of ZnO doped with various atoms (from Li to Bi without radioactive atoms)

Hayafuji laboratory KINOSHITA YUSUKE

Abstract

We calculated the electronic structures of ZnO with impurity atoms of lithium to bismuth without radioactive elements to study energy levels of the impurities by the discrete-variational - X α method using the program code SCAT. Atomic cluster models used in the calculations were based on the following two kinds of the ZnO clusters: (Zn₂₉O₅₆X)⁵⁶⁻ and (Zn₅₆YO₉₆)⁷⁸⁻, whose centers were occupied by an X atom located at its O site or by a Y atom located at its Zn site, respectively, where the X and Y atoms were impurity atoms from lithium to bismuth without radioactive elements. The calculated energy level diagrams for the almost all of the ZnO cluster models with the impurity gave us impurity energy levels in the energy gap between the highest occupied molecular orbital and the lowest unoccupied molecular orbital. The results showed that it is likely for group-VIIA atoms and a part of group-IA and -IIA atoms in the O site to be a shallow donor as well as group-VA atoms to be a shallow acceptor, and also for a part of group-IA atoms in the Zn site to be a shallow acceptor as well as group-VIB atoms to be a shallow donor.

表面圧一面積測定による皮膚角層を構成する脂質間の相互作用の研究

加藤研究室 小島 多加志

皮膚最外層にある角質内の細胞間脂質層は、主成分のセラミド、脂肪酸、コレステロールが結晶のように高い配向秩序性をもつことで異物の体内への侵入や過剰な水分蒸散を抑制し、皮膚バリア機能に重要な役割を果たしていると考えられている。本研究では、セラミド、脂肪酸（パルミチン酸）、コレステロールを材料として、これらの脂質を混合した二成分系の単分子膜を気水界面に作製し、表面圧-面積 (π -A) 測定を行って分子間の相互作用を検討した。二成分混合系のモル比を変えて表面圧 30mN/m での分子占有面積 A₃₀ の値を求め、分子間に相互作用がないときに得られる理想関数からのずれを解析した。その結果、純水表面の単分子膜の実験ではこれら 3 種の脂質間に目立った相互作用がないことが示唆された。次に皮膚角層中に存在する陽イオンが分子間相互作用に与える効果を評価するために 200mM KCl 溶液表面の単分子膜に対して π -A 測定を行った。K⁺ イオン存在下ではセラミド/パルミチン酸では斥力、パルミチン酸/コレステロールでは引力が働いていることを示す結果が得られた。これらの分子間相互作用には解離したパルミチン酸の負電荷が関与していると考えられる。そこで K⁺ 濃度を変えてパルミチン酸の単分子膜の π -A 測定を行い、理論から予測される解離度の K⁺ 濃度依存性と比較し、分子占有面積の変化について考察した。

「準ブール充足可能性判定によるクラスタ型 VLIW DSP の最適コードスケジューリング」

高橋和子研究室 小林 涼

本論文では、Texas Instruments 社製 TMS320C62x をモデルとしたクラスタ型 VLIW DSP (Very Long Instruction Word Digital Signal Processor) に対し、そのデータパスの詳細やデータ転送演算の挿入まで含めた最適コードスケジューリングを、準ブール充足可能性判定により求める手法を提案する。

%VLIW は 1 命令で複数の演算を並列に実行できるアーキテクチャである。

DSP はデジタル信号処理を高速に低消費電力で実行することを目的に最適化されたプロセッサである。

特に 1 命令で複数の演算を並列に実行できる VLIW プロセッサは、静的スケジューリングに基づく並列演算により優れた電力性能比を達成できるが、クラスタ型 VLIW プロセッサの性能を引き出すためには、演算の並列化スケジューリングやクラスタ間のデータ転送演算の挿入等まで考慮に入れたコードスケジューリングが重要な課題となる。

本研究では、プログラムの基本ブロックを表す「依存グラフ」と、プロセッサが演算をどのように実行するかを表す「命令パターン集合」を入力とすることにより、データパスの詳細まで考慮したコードスケジューリング問題の定式化を行う。

この定式化は、有限状態機械の状態探索に基づくことによりデータ転送の挿入等にまで対応している。

充足可能性判定によるこの問題の解法では、記憶容量制約の表現のサイズが大きくなるという問題があるが、本研究では準ブール充足可能性判定の適用によりこれを解決する。

提案手法を実装した結果、最大の基本ブロックの演算数が15程度の規模のプログラムに対し、数十秒で最適コードを生成することができた。

また、演算数50程度の規模のプログラムに対し、数十分で最適コードを生成することができた。

ランダム媒質中の光記録効果と偏光特性

栗田研究室 佐藤 敦子

微粒子散乱体が不規則に分散しているランダム媒質に照射されたレーザー光は、散乱体によって多重散乱される。そのため、媒質内のある点にはさまざまな道筋を辿ってやって来た光が干渉し、媒質内に不規則な明暗の模様（強度分布）ができる。そこで光反応性物質を組み込めば、この強度分布を記録することができ、照射光の入射角度や波長、偏光を変えると強度分布が変わるので、それらを記録することが出来る。このような多重散乱光を利用した光記録効果の、特に偏光特性の研究を通して、ランダム媒質中での光の振る舞いについて調べた。

測定は、試料から発せられる蛍光強度の入射角度掃引による測定を行った。記録時と同じ条件の照射光にすると、違う条件にしたときよりも蛍光強度が下がり、ホールのある形のグラフを得る。記録時の偏光に対して直交する偏光を照射すると（例：縦偏光に対して横偏光）、ホールが見えなくなり媒質内の強度分布に相関がなくなることがわかった。また、未知の偏光が記録されている場合の偏光の読み出し方を考え、ロックインアンプを用いた方法での読み出し方を試した。さらに、FDTD法を用いたシミュレーションでMaxwell方程式を直接解くことによって、媒質内の光の時間的、空間的伝播を計算した。直線偏光角度 θ の掃引による蛍光測定の結果得られるホールの形状は、理論的考察により $\cos^2\theta$ と考えられ、シミュレーション結果もそれに一致した。また、散乱強度がとても弱いと、直交する偏光でも強度分布に相関があるという結果が得られた。

オンライン予測による資産運用及び社債ネットワークの安定性解析に関する研究

高橋和子研究室 杉浦 一馬

本研究では、オンライン予測による資産運用に関する研

究と、社債ネットワークに関する研究を行った。

オンライン予測とは、繰り返しゲームにおいて、参加者すべての情報が手に入るという条件のもとで最適な戦略を出力するモデルである。学習者はゲームの成績により他の参加者に対する模倣度を決定する。オンライン予測では、ゲームの参加者のうち最も優秀な参加者と自分との差（相対損失）を評価基準にしており、相対損失の上限が理論的に求められている。しかし、上限は最悪状況での評価であり、平均的な性能は良いことが期待できる。本研究では、テクニカル分析に従う投資戦略やオプション取引を行う投資戦略を採る参加者を用い、実データに基づいて、シミュレーションにより様々な評価を行った。その結果、平均的な相対損失は理論的上限値よりもかなり低く、良い性能を示すことが分かった。

次に、社債ネットワークを提案し、その解析を行った。社債は一部の社会的信用のある企業のみが発行できる債券であり、中小企業は社債発行による資金調達に難しい。そこで、互いのキャッシュフローを予測できる企業グループを構成し、資金需要を満たす社債ネットワークというものを提案した。社債ネットワークのクーポン金利は預金金利より高く、貸付金利よりも低く設定しているため、社債を購入する会社、発行する会社ともに市場金利より有利に運用できるようにした。会社の資金状況を変化させて様々なシミュレーションを行った結果、会社が銀行のみを利用するよりも常に良い結果が得られた。また、社債ネットワーク内のクーポン金利を適切に設定することで、システムを安定的に維持できることが分かった。

X線反射率法によるゲル薄膜とバルクゲル界面構造のその場観察

高橋功研究室 杵本 吉規

ゲルは巨視的にはコロイド溶液がゼリー状に固化したものであり、微視的には高分子鎖と溶媒からなる粘弾性体で分子が3次元の網状などの構造をとる物質の総称である。身近なゲルといえば寒天、ゼラチン、豆腐などがある。また体の中にもゲルの部分が多く存在する。ゲルの特性としては水などをよく含み、乾燥している大きさから何倍にも膨潤すること、そして通常の固体よりも摩擦係数が小さいなど固体とも液体とも異なる物理特性を示すことが知られている。表面に関しても、通常の固体ではほとんど現れない摩擦係数の荷重依存性等、多くの興味深い物性が数多く存在する。本研究ではゲルの膨潤乾燥における変化を明らかにするためにX線反射率法を用いてゲル薄膜を観察した。その結果膨潤状態での膜厚を乾燥状態の膜厚で割ることによって得られる線膨潤比が膜厚の増加に対して増加することと薄膜の線膨潤比はバルクのものより大きいことを見出した。また、バルクゲルの界面の構造を明らかにするためSPRing-8 BL13XUで透過型X線反射率法によって寒天ゲル/Si界面をその場観察した。バルクゲルに荷重をかけて

Siに押し当てたときのゲル/Si界面の時間変化の測定で、ゲル界面は3つの領域に区分できることを確認した。まったく界面に変化が見られない第1領域、摩擦の研究で知られているlog t に依存する変化の第2領域そして最後の第3領域は $1/t^{\alpha}$ 揺らぎが存在することを確認した。

AlGaAs表面酸化膜の構造安定性とGaAs選択成長用マスク機能への展開

金子研究室 高 洋 介

ナノ三次元微細構造は量子デバイスへの応用が期待され、その作製法として選択成長法がある。我々の研究室では真空一環プロセスとして電子線直接描画法によるGaAs表面酸化膜改質、描画領域外の自然酸化膜の選択的熱脱離、その場MBE選択成長からなる選択成長法を考案し、三次元微細構造を“その場”で作製できること実証してきた。しかし、GaAs自然酸化膜を利用していることから、熱的不安定性によって選択成長条件が制限される問題があった。本研究では Al_2O_3 の融点の高さに注目し、GaAs自然酸化膜に変わる新規無機レジストとして、AlGaAs酸化膜を用いた。Gaと同じIII族原子であるAlはMBE法によって厚みが制御でき、酸化速度をAl含有率で制御できる。無機レジストとして利用するためにはEB描画領域外を選択的に脱離しなければならないため、低Al含有率AlGaAs酸化膜を対象とする必要がある。しかし、低Al含有率AlGaAs酸化膜の構造、熱的安定性などは報告されていない。本研究は低Al含有率AlGaAs酸化膜の選択成長用マスク機能への展開を目的とし、Al含有率と酸化条件に依存した酸化膜構造・熱的安定性に関して議論を行った。わずかのAlを印加するだけで、酸化膜の熱的安定性が高まる事を明らかにした。さらに選択成長用マスク機能性はGaAs酸化膜よりも高く、よりアスペクト比の高い構造物作製可能性を見出した。

セラミド/パルミチン酸/コレステロール系の電子線回折

加藤研究室 高 岸 勲

皮膚表皮の最外層に位置する角層が過度の水分蒸散やアレゲンが体内に侵入することを防ぐために重要な役割を果たしていると考えられている。角層は、角質細胞と細胞間脂質(種々のセラミドや脂肪酸、コレステロール)から構成されている。細胞間脂質の炭化水素鎖の側方充填構造にはliquid phase, hexagonal (Hex), orthorhombic (Ort)が知られている。これまで角層細胞間脂質の構造解析には主にX線回折法が用いられてきた。しかし、X線回折では局所的な構造の情報は得られない。そこで、私たちは局所的な情報が得られる電子線回折に着目して実験を行った。電子線回折法では脂質へ

の電子線損傷が大きく、細胞間脂質の構造解析の応用例は少ない。本研究では、検出器にイメージングプレートを採用して露光時間を短縮することにより、電子線損傷による反射ピーク強度の減衰を10%以内に抑えることに成功した。

次に、細胞間脂質に含まれる種々のセラミドにおいて構造の違いがセラミドの炭化水素鎖にあるOH基の有無だけであるセラミド5(OH基あり)とセラミド2(OH基なし)を使用して電子線回折実験を行った。その結果、セラミド5ではパルミチン酸やコレステロールの添加によってOrt構造の形成が促進されたのに対し、セラミド2では逆にパルミチン酸やコレステロールの添加でOrt構造が現れなくなることがわかった。これらの結果から、炭化水素鎖のOH基による水素結合の細胞間脂質炭化水素鎖の側方充填配列構造への影響について議論した。

モンテカルロ法によるブレーザーの放射スペクトル計算

楠瀬研究室 中 村 和 旦

活動銀河核(AGN)の一種であるブレーザーは、相対論的ジェットをほぼ正面から観測している状態であると考えられており、大きな光度、短時間におけるX線やガンマ線強度の変動、電波からガンマ線領域まで幅広い放射スペクトルなどで特徴付けられる。放射スペクトルは、 νF_{ν} 表示で低エネルギーの山(電波~可視/X線)と高エネルギーの山(X線~ガンマ線)を持つ、ふたこぶの形状となっている。これらは、主として低エネルギー側がシンクロトロン放射、高エネルギー側は逆コンプトン散乱による放射であると考えられている。

本研究では、特にジェットの空間構造に着目し、ブレーザーからの放射スペクトルを計算した。ここでは、従来用いられてきた一様球状ジェットモデルではなく、円柱二層構造ジェットを考えた。これは、二層のジェットにそれぞれ異なる速度を与えたモデルである。放射に関わる電子の分布は放射冷却を考慮したbroken power-law分布とし、シンクロトロン放射、逆コンプトン散乱を放射過程として取り入れた。以上のモデル設定の下、モンテカルロシミュレーションを行い、空間構造を持ったジェットの生み出す放射スペクトル、特にガンマ線(高エネルギー光子)の生成に着目した。シミュレーションの結果、層間の速度差の大きさに依存してガンマ線の生成率、言い換えれば放射スペクトルの高エネルギー側の形状が変わることが確認できた。

Electron Theory of Ferroelectric Phase Transition and Domain Wall in SbSI

吉光研究室 中 村 一 良

SbSIは22°Cで強誘電的相転移をするV-VI-VII族3元化

合物である。特徴的な構造として、Sb と S が交互に並ぶ屏風状の一次元的 Zigzag Chain を形成している。自発分極 Ps は Sb と S が Chain 方向に変位する事によって発現する。この系の強誘電的不安定性には電子系が強く関与していることが実験的に示唆されている。

この論文では、相転移を電子論的に解明し、±P (～一様変位 u) の分極をもつ縮退した基底状態の存在を示し、電子系が強誘電的不安定性の主因である事を明らかにしている。また、この電子モデルにより、Domain Wall を一様分極 P の中に生じた Soliton と考え、Wall の生成エネルギー、幅などを求めている。Wall の微視的実体は、バンド・ギャップの中にできる孤立 1 電子状態である事を示している。

一次元的な Zigzag Chain 上の Sb の 5p 軌道と S の 3p 軌道から、Harrison に従って電子バンドを構成する。一様変位 u (分極 P) 依存性はハミルトニアン行列要素を通して入り、 u をパラメータとして完全系の電子バンドが求まる。Soliton 状態は、±P を持つ完全秩序状態に挟まれた領域で、場所に依存した変位 $u_{mc} = -u_0 \tanh[(R_n + r_k)/2la]$ を持つ行列要素を用いて摂動として扱う。幅 l は Soliton の生成エネルギー極小から決定する。

強誘電的相転移の電子論的解明として、詳細を良く捉えている。

Eu³⁺およびSm³⁺添加Y₂O₃蛍光体 に対するZnO付加の効果

栗田研究室 西垣 賢一

希土類イオンや遷移金属イオンを発光中心とする蛍光体は、作製する際に不純物を加えると、発光強度が顕著に増加する可能性があることが知られている。今回の実験では、Eu³⁺ および Sm³⁺ 添加 Y₂O₃ 蛍光体に対する ZnO 付加の効果について調べた。試料は固相反応法により作製した。

ZnO を加えて試料を作製することによって、発光強度が著しく増加し、1% の ZnO を加えるだけで発光強度は約 2 倍になった。発光の減衰特性を調べると、ZnO を加えずに作製した試料の発光成分は、ZnO を加えて作製した試料の発光成分と Eu₂O₃ の発光成分の和で表されることが分かり、ZnO を加えずに作製した試料には、Y₂O₃ に組み込まれなかった Eu³⁺ が Eu₂O₃ のまま多く残っていると考えられる。また、X 線回折測定により、ZnO の付加量が増えるにつれて、Y₂O₃ の [222] 回折ピーク (29.20°) がわずかに低角側へシフトする様子が観測された。Y₂O₃ のみに ZnO を加えてもほとんどシフトが起らなかったため、このシフトは Eu³⁺ が Y₂O₃ に組みこまれて起こったと考えられる。これらの結果は、ZnO によって、Y₂O₃ に組み込まれる Eu³⁺ の量が増加していることを示している。Y₂O₃:Sm³⁺ についても発光スペクトル、X 線回折測定を行い、同様の結論を得た。

また、一般に Y₂O₃ は立方晶のみであるが、Eu₂O₃ および Sm₂O₃ は立方晶と単斜晶の 2 種類の結晶構造を持つこ

とが知られており、原料である Eu₂O₃ および Sm₂O₃ の結晶構造の違いによる固相反応への影響および、蛍光体の発光特性の変化も調べた。

輻輳問題を考慮したモバイル アドホックネットワークルーティング

高橋和子研究室 西村 和也

アドホックネットワークにおける輻輳制御機能をもつエージェントを使ったルーティング手法を提案する。

アドホックネットワークのルーティング手法として、自律性をもつモバイルエージェントを用いたものが注目されており、その 1 つにテーブルエントリ評価モデルを用いた手法がある。このモデルでは、モバイルエージェントがネットワーク上を動きまわり、ルーティングに必要な情報を収集して、各ノードにあるルーティングテーブルに最新情報を書き込む。パケットはこのテーブルを見ながら自律的に行き先を決定して目的地へとすすむ。

このモデル上のルーティング手法はいくつか提案されているが、このモデルは実世界で起こりうる問題については考慮していない。本研究では、パケットの輻輳問題を取り上げ、それを解決するためにエントリ評価モデルを拡張した輻輳モデルにおけるルーティング手法を提案する。

輻輳モデルでは、各ノードが処理できるパケット数に制限を設け、パケットの待ち行列数をルーティングテーブルのメトリックとして追加する。提案するルーティング手法では、この情報を利用することでパケットは混雑を避けた経路をとるようになり、ネットワーク全体として輻輳が起りにくくなる。

本研究では、Java を使って輻輳モデルを実装し、その上で従来の手法と提案手法によるルーティングのシミュレーション実験を行い結果を比較した。

さらに、エージェントを使わない代表的なルーティング手法である AODV によるルーティングとも比較した。

いくつかの条件下で実験を行った結果、提案手法の有効性が示された。

X線反射率法を用いた半導体/金属Ga 界面構造の温度依存性の研究

高橋功研究室 野田 武宏

表面界面構造の評価の手法として X 線反射率 (XR) 法がある。しかし XR 法による界面評価は膜厚が μm 以下であること、また表面がラフすぎると困難になるといった問題点がある。そこで XR 法を透過型に応用した新しい実験手法である透過型 X 線反射率 (TXR) 法による界面構造の非破壊 & *in-situ* 測定による研究を行っている。TXR 法

では高輝度で高分解能かつ高エネルギーの X 線が必要となるため、シンクロトロン放射光施設 SPring-8 (BL13XU) の X 線 (波長 0.4 Å, 31keV) を用いて実験を行った。われわれのグループではこれまでに TXR 法を用いて、Ga の比較的低温での反応性と、埋もれた界面を *in-situ* 測定できたことから TXR 法の有用性を確認した。本研究では、真空蒸着法によって Si 基板上に Ga 薄膜を作製し、XR 法により基板上の微粒子の原子レベルでの温度依存性を観察しようと試みた。さらにデバイスとして優れた物性的性質を持つ SiC を用いて SiC/Ga/SiC サンドイッチ試料を作製し、TXR 法によりその界面の温度依存性を測定した。実験中の真空度は $\sim 10^{-5}$ Pa、室温から 1300°C 間を昇温過程で測定した。その結果 500°C 付近の低温で生じる界面モフォロジーの変化を *in-situ* 測定できた。この変化は SiC 表面が原子レベルで Ga 層へ溶け込むことにより生じた深さ 1nm 程度のラフネスの増加であり、また溶け込みは平坦な場所ではなく、表面研磨による窪みにおいて選択的に生じると考えた。

Atomic and Electronic Structures of Boron Clusters in Crystalline Silicon: The Case of $X@B_6$ and $X@B_{12}$, $X = H - Br$

早藤研究室 東口義経

Ab initio calculations of the atomic and electronic structures of crystalline silicon with $X@B_6$ and $X@B_{12}$ ($X = H - Br$) clusters have been performed to investigate carrier generation by doping atoms inside the cage of the boron clusters as novel type dopants for shallow junction formation. We found that H atoms can be settled in B_{12} -co cluster and the $H@B_{12}$ -co cluster can introduce a very shallow acceptor level whose activation energy is lower than those of B_6 , B_{12} (-co, -ico) and substitutional boron atom. Among 96 trial models, the $H@B_{12}$ -co cluster is one of the most promising candidates as the cluster dopant for the improvement of the efficiency of boron implantation and the formation of a high-performance, ultra-shallow junction.

分子動力学計算によるリゾチーム立体構造の動的性質の研究—種々の S-S 結合欠損変異体をプローブとして

瀬川研究室 水口智貴

タンパク質立体構造の動的性質を調べるために、リゾチーム分子内に存在する 4 本の S-S 結合のそれぞれを 1 本欠損させた 4 種の 3SS 変異体と、2 本の S-S 結合を残した 3 種の 2SS 変異体を計算機の中に構築して、分子動力学計算による研究が行われた。計算機シミュレーションからは、タンパク分子の運動の様子を詳細に知ることができるが、実験的

な研究結果と分子科学的な計算結果の相関を詳しく調べる必要を感じていた。これまで研究室では、S-S 結合を系統的に欠損させたリゾチーム変異体を作製して、NMR 分光法による立体構造の解析が行われてきたが、その実験結果と分子動力学計算の結果を比較・検討することが研究の目的であった。種々の解析が行われたが、特に主成分解析によって、各変異体に特有の動的構造の揺らぎを抽出することに成功した。とくに Cys64-Cys80 結合が失われた場合と Cys76-Cys94 結合が失われた場合の β シート構造の揺らぎの違いが顕著であった。前者では β シート内の $\beta 1$ と $\beta 2$ ストランドが歪むような運動が発生するのに対し、後者では β シート全体が一体として動くだけでシート構造自体は安定であった。この結果は NMR による重水素交換の実験データとよい一致を示した。また、300K と 550K における第 1 主成分ベクトルのモードが類似していることを見出し、分子全体にわたるような大規模な構造の揺らぎが、振幅自身は小さいものの、300K ですでに生じている事が明らかになった。

微粒子散乱体に入った色素溶液中における光散乱とレーザー動作

栗田研究室 森本浩司

レーザー発振は光共振器の中にあるレーザー媒質を励起して反転分布状態を起こし、その媒質が誘導放出を行うことによって動作する。微粒子散乱体 (直径数百 nm 程度) がレーザー媒質中にランダムに配置された試料中において、光共振器なしでレーザー発振のような振る舞いを示す現象がある (ランダムレーザー)。これは微粒子散乱体がレーザー媒質からの発光を多重散乱し、光共振器のような役割を果たすためだと考えられる。

本研究では増幅媒質に Rhodamine6G や DCM、微粒子散乱体に TiO_2 を用いた試料において発光強度の増加や閾値、発光スペクトルの半値幅の減少が見られた。このことはランダム媒質内に特定の光路が生じたことを示唆する。また本研究では試料中の光の振る舞いをモンテカルロシミュレーションを用いて調べた。吸収のある試料中を進む光は、試料内を進む距離が長くなるほど多くの光が吸収される。弱い吸収のある試料中に微粒子散乱体をランダムに配置することで光路長を伸ばし、吸収される光の量が微粒子散乱体がない場合と比較して約 5 倍になる条件を発見した。また試料中の微粒子散乱体濃度は薄くても濃くても吸収される光の量は多くなく、最適値があることを明らかにした。

H-D 交換 NMR 法によるリゾチーム 2SS (1+3) 変異体の研究—グリセロールの選択的水和がランダムコイル状態のリゾチームに部分秩序構造を回復させる

瀬川研究室 遊佐光伸

タンパク質が空間的に折りたたまれて、アミノ酸配列が

指定する特有の立体構造を形成する過程の研究は、残基レベルの分解能で解明されることを必要としている。そのためには、折りたたみ反応の開始状態である変性状態や、折りたたみ反応中間体の構造を NMR 分光法などで直接観測する必要がある。これまで研究室では、天然リゾチームに存在する 4 本の S-S 結合の一部を欠損させた変異体リゾチームを系統的に作製して、それを折りたたみ反応中間体のモデルとして研究してきた。

2SS 変異体はリゾチーム特有の立体構造を維持できるかどうかの臨界状態にあって、残した 2 本の S-S 結合の位置に応じて、タンパク質の立体構造の安定性は大きく異なる。Cys6-Cys127 と Cys64-Cys80 という 2 本の S-S 結合を残した 2SS (1+3) 変異体は、水溶液中では無秩序鎖の状態であるが、グリセロールを添加すると、タンパク質表面の水和構造が増強されて潜在的に存在していた秩序構造が顕在化して、立体構造を持つタンパク質に特有の CD スペクトルが現れてくる。その構造を残基レベルの分解能で明確にするため、著者は重水素交換 NMR 法を用いて研究した。その結果、リゾチーム分子の α と β ドメインの結合部に A、B、C ヘリックスと Ile55、Leu56 を中心とする疎水性残基のクラスターが出現し、それが天然類似の秩序構造になっていることを証明した。

X線反射率法を用いた ポリスチレン薄膜のガラス転移の研究

高橋功研究室 楊 春明

ガラス転移はポリマーの重要な特性である。分子集団の“協力運動”はガラス転移を記述する上で主要な概念である。近年ガラス状態のサンプルのサイズが協同長さ ξ (T) 程度になった時、物性に対して異常な振る舞いが発見されることを期待する研究が盛んに行われている。本研究では X 線反射率法によって分子慣性半径 R_g 程度の膜厚を持つ polystyrene について、ガラス形成高分子が示す物理特性の表面・界面の効果と閉じ込め効果の観察を行った。バルク T_g 以下の温度に新しい現象——膜厚の飛び現象が見出された。膜厚の飛びが生じる温度は膜厚によりわずかに異なる。

ポリスチレン薄膜は Si 基板の (100) 面に spin-coating 法により作製された。同じ分子量 (M_w : 91000、 $R_g \approx 80$ Å) で異なる膜厚を持つ薄膜に対してそれぞれ小さい温度ステップ (3°C) で測定を行った、得られた膜厚の誤差は ± 0.3 Å に留まっている。

協同長さ ξ (T) と飛び現象の考察より膜の表面領域のガラス転移温度は $T_{g,s} = 80^\circ\text{C}$ 、表面領域の厚さ $h = 40 \sim 50$ Å と推定した。 $T_{g,s}$ 以上の温度では、表面の segment の過剰な運動は分子 loop に沿って膜の内部へと浸透していき、上方への loop の sliding motion が誘起され、膜厚に飛びが生じるものと考えられる。loop の sliding motion に

は表面から伝わってきた動力が膜内部の分子の間の相互作用の potential 障壁を越えることが必要であるが、障壁を越える確率は温度に大きく依存する。今回は動力学理論に基づいて膜の内部のガラス転移温度 $T_{g,s}$ はほぼ 92°C であると判定した。また、協同運動原理により飛びが生じる条件を分析し、実験との対応を得た。

脳活動および生理指標計測によるコマーシャルの挿入タイミングが心的状態に及ぼす影響

早藤研究室 横井 真一

最近の TV 番組において、ストーリーのクライマックス直前にコマーシャル (CM) を挿入する手法が見受けられる。この手法が注意集中に与える影響を瞬目や呼吸などの生理指標計測により検討した例はあるが、脳活動計測による検討例はない。

本研究では、従来の生理指標計測に加え、fNIRS (functional near infrared spectroscopy) を用いた脳活動計測を行うことで、CM の挿入タイミングが心的状態に及ぼす影響を検討した。

その結果、CM をクライマックス提示後に挿入した場合 (休憩条件) には、CM 挿入前から注意の脱集中が起り、クライマックスの直前に挿入した場合 (水差し条件) には、CM 挿入後に注意の脱集中が起ることが示された。このことから、休憩条件では、クライマックスの提示により、注意集中を自発的にコントロールできたが、水差し条件では、唐突な CM の挿入により注意集中が乱されたことが示唆された。また、個人差はあるが、瞬目の出現パターンから、休憩条件では、CM に入るとすぐにリラクセスが起こるが、水差し条件では、CM に入っても放心状態に陥り、しばらくリラクセスが起こらないことが示唆された。さらに、番組の印象についてのアンケートから、水差し型 CM が不快である旨の記述が見られた。このことから、CM はクライマックス直前よりクライマックス提示後に挿入するほうが望ましいとの見解を得た。加えて、休憩条件では、クライマックスの内容と関連性のあるワーキングメモリの負荷が CM 中に高まり、CM 中にクライマックスシーンの回想が行われている可能性が示唆された。

アレンカロテノイド、ペリジニンの光合成エネルギー伝達機構解明に向けた類縁体の創製

勝村研究室 青木 一良

アレンカロテノイドであるペリジニンは、単離から構造決定、全合成まで約一世紀を要した最も複雑な構造を持つカロテノイドの 1 つである。この天然物は光合成における補助集光作用分子として機能し、吸収した光エネルギー

を極めて効率よくクロロフィルに伝達する。そこで、この現象の解明に貢献すべく、ペリジニンの持つ特徴的な官能基であるアレンおよびイリデンブテノリドをアセチレンやオレフィンに変えた誘導体の合成を行い、分光学的挙動や有機合成の観点からペリジニンと比較することで、それら官能基の特性と機能的効果をみることを目的とした。著者の研究室では、既にペリジニンの立体化学を制御した全合成を達成している。そこで、その合成法をもとに著者は3つの誘導体の合成を実現した。すなわち、アレンをオレフィンに変えた誘導体の合成では、エポキシオレフィンが不安定な構造のためジドロフラン環に異性化した誘導体を合成した。この誘導体の順相および逆相 HPLC による精製と 750MHz の NMR 測定を駆使し、完全な構造解析に成功している。また、イリデンブテノリドをアセチレンやオレフィンに変えた誘導体の合成も実現したが、750MHz の NMR による構造解析が今後の課題として残されている。共同研究者により合成され構造の確定したアレンをアセチレンに変えた誘導体も含め、4つの誘導体の合成結果から、ペリジニンにおけるアレン結合の必要性を推定することができた。

シクロプロパンカルボン酸類の光学分割法 および光学活性モノハロシクロプロパンを 用いるベンズアヌレーション反応の試み

田辺研究室 愛宕孝之

光学活性シクロプロパンは天然にも存在し、有機合成上有用な中間体である。私は、*gem*-ジハロシクロプロパンカルボン酸を入手容易な光学活性ビナフトール誘導体でエステル化し、カラムクロマトグラフィーで効率的に分離精製する光学分割法を見出した。さらに、光学活性 *gem*-ジハロシクロプロパンエステルを $t\text{-BuMgCl}$ - cat. $\text{Co}(\text{dppe})_2\text{Cl}_2$ 反応剤でヒドロ脱ハロゲン化し、対応するモノハロシクロプロパンエステルをカラムクロマトグラフィーにより光学分割できた。得られた光学活性エステルは加水分解でカルボン酸へ容易に導け、不斉助剤も簡便に回収でき、実験室的に有用な分割法と言える。

加えて、 α -水素を有すシクロプロパンカルボン酸類では、結晶性の違いを利用した液-液分割法を見出した。この方法はカラムクロマトグラフィーを不要とすることから工業化も期待できる分割法である。

また、当研究室で開発中のシクロプロパン化合物の特徴を生かしたベンズアヌレーション (BA) 反応を研究の中核として、モノハロシクロプロピルメタノールを用いるシクロプロパンシフト型 BA や sp^3 中心不斉から軸不斉への不斉変換 (Chirality Exchange) BA を報告している。そこでこれら2つの BA を組み合わせることができると検討した。現在、ラセミ体での予備実験を完了し、光学活性体での検討に移行している。

振動分光法とX線回折法によるポリヒドロ キシアルカン酸の構造、熱的挙動と 結晶構造形成過程の研究

尾崎研究室 安藤 侑里子

ポリヒドロキシアルカン酸 (PHA) は微生物によって作られる生分解性ポリマーであり、数種ある生分解性ポリマーの中でも特に環境にやさしいとして近年注目を集めている。生分解性は結晶化度に依存するが、同じ結晶化度でも高分子鎖の屈曲性、フィブリル充填状態、結晶サイズが異なれば異なる挙動を示すので、これらは生分解性を左右する重要な因子となり、生分解性の検証といった応用面においても固体構造の解析は重要である。

これまでに尾崎研究室ではポリヒドロキシブタン酸 (PHB) の結晶構造やラメラ構造について研究してきた。その中で得られた最も重要な知見は PHB のラメラ構造中には隣り合うらせん間の、カルボニル基の O 原子とメチル基の一つの H 原子との間に $\text{CH}_3 \cdots \text{O}=\text{C}$ 水素結合が存在し、結晶構造の安定化に寄与するという点である。

本研究では PHB と側鎖が異なる分子構造を持つポリヒドロキシバリエート (PHV)、およびそれらの共重合体である P(HB-co-HV) についてラメラ構造と熱的挙動を比較し、側鎖の違いが与える影響を調べた。その結果、PHV の結晶構造中には側鎖と主鎖両方の CH_2 基の、一つの H 原子とカルボニル基の O 原子との間に $\text{CH}_2 \cdots \text{O}=\text{C}$ 水素結合が存在することがわかった。さらに、HV の割合が 58.4mol% の共重合体 P (HB-co-HV) は特異的な結晶構造の初期形成過程を示し、はじめに PHB の結晶格子をもった微結晶が形成され、それが核材となって PHV の結晶構造が形成されることがわかった。

*Xenopus laevis*由来RAMドメイン、Ankyrin repeatsドメインの溶液状態での構造評価、 及びAnkyrin repeatsドメインの結晶化

山口研究室 池田 敬

Notch シグナル伝達系は個体発生における細胞運命決定に関与する。本研究では、Notch シグナル伝達系の標的遺伝子の転写を活性化させるヘテロ三量体の構造の解明を目的に、ヘテロ三量体の構成因子である *Xenopus laevis* 由来 NICD の RAM ドメイン、及び Ankyrin repeats (ANK) ドメインに着目し、連続した領域 (X-RAM-ANK)、及び ANK ドメイン (X-ANK) の X 線結晶構造解析に向けて、発現条件、精製過程の検討、精製標品の溶液状態での構造評価、そして、X-ANK の結晶化を行った。

発現条件、精製条件を検討した結果、X-RAM-ANK、X-ANK とも、高純度で回収することができた。そこで、そ

これらの溶液状態での構造を CD スペクトル測定及び動的
光散乱実験により評価した結果、X-RAM-ANK における
RAM ドメインが非天然構造であると考えられる結果が得
られた。また、X-RAM-ANK を濃縮した際に凝集を形成
したが、これは X-RAM-ANK の RAM ドメイン部分が非
天然構造であるために非特異的な相互作用を形成したため
であると考えた。先の動的散乱実験では、Ram ドメイ
ンを持たない X-ANK は溶液中で単分散として存在し、結
晶化に適しているという結果を得たので、X-ANK の結晶
化条件の検討を行った。その結果、微結晶を確認できたが、
単結晶ではなかったため、X 線回折実験には至らなかった。
今後、X 線結晶構造解析に適した単結晶を得、構造解析を
行うために、更なる結晶化条件の検討が必要である。

スフィンゴ脂質統一的合成法を基盤とした スフィンゴミエリンメチレン類縁体の合成

勝村研究室 石井 積方

スフィンゴ脂質は生体内情報伝達物質として近年多に
注目を集めているが、その詳細が未だ解明されていない。
そこで本研究では、スフィンゴミエリンがセラミドへと代
謝される際の酵素スフィンゴミエリナーゼ (SMase) に注
目し、SMase に対する拮抗的阻害剤の開発を目的とした
スフィンゴミエリンメチレン類縁体の合成を行った。著
者の研究室では最近、スフィンゴ脂質の合成法としてオレ
フィンクロスメタセシスを利用したスフィンゴ脂質の合成
に成功している。すなわち様々な官能基を有するスフィン
ゴ脂質を共通の中間体より誘導できるという収束的かつ統
一的合成法である。このオレフィンクロスメタセシス法を
鍵とした骨格形成、ホスホコリン部の導入、アミンや2級水
酸基に好ましい保護基を用いることで立体化学の異なる2種
類のスフィンゴミエリンメチレン類縁体の合成を実現した。

また蛍光標識基を有するスフィンゴ脂質は、情報伝達物
質としての挙動解明に有用なツール分子である。そこで機
能性類縁体として期待される蛍光標識化スフィンゴミエリ
ンメチレン類縁体の合成を検討した。以前の合成ルートで
は、特にホスホコリン部の構築に問題を残し、その結果合
成に多段階を要した。そこで、ホスホコリン等価体を新た
に設定し直すことにより、目的化合物の前駆体合成に成功
した。このようにして、蛍光標識化スフィンゴミエリンメ
チレン類縁体合成の達成が期待される。

ケテンシリルアセタールの実用的合成法 およびそれを用いる有用有機反応の開発

田辺研究室 岡林 智仁

ケテンシリルアセタール (KSA) はエステルの活性化

体であり、向山-奈良坂 aldol 反応など有機合成上、様々
な有用反応に応用展開されている。しかし、KSA の合成
は一般に極低温の反応条件が必要なため、実験室のみな
らずプロセス化学的にも問題が残されている。そこで、基
質一般性に優れる LDA-TMSCl 法の実用的改良を行った。
その結果 *tert*-ブチルエステルを基質とし、日本ゼオンで
商品化されたエーテル系溶媒シクロペンチルメチルエー
テル (CPME) を用いることで KSA 及び KSTA を高位置・
高立体選択的に得ることに成功した。CPME は他のエー
テル系溶媒と異なり、水と分液するため、特殊な脱水操
作および抽出溶媒を不要とする点が特徴的である。したが
って、この方法は大量スケールの合成も可能で、実用的かつ
グリーンな方法として期待できる。

ところで、 β -ケトエステルから誘導される 1,3-ビスシリ
ルエノールエーテルは、KSA の一種であり、同一分子内
に共役系のジエン構造を有す高反応性の中間体であるが、
KSA と同様、実用的温度での合成は困難である。

私は、NaHMDS (Sodium hexamethyldisilazide) を単
一塩基として用いることで、初めての1段階合成法を開発
した。しかも注目すべきは、前述の2段階合成法と異なり、
立体選択的に反応が進行する点である。これらの方法は、
極低温を必要としない、実用的な 1,3-ビスシリルエノール
エーテルの合成法として期待できる。

表面プラズモン共鳴近赤外分光法に おける高感度配向吸収応答と 金薄膜の粗さによる散乱の評価

尾崎研究室 小原 一朗

表面プラズモンとは金属表面において光により生じる自
由電子の集団振動を指す。表面プラズモン共鳴 (SPR) には、
全反射吸収法 (ATR 法) で生じるエバネッセント波を用
いる必要がある。SPR は波数に対して吸収ピーク (SPR
ピーク) として観測される。SPR ピークは複素屈折率の
虚部変化に対して強度変化を示す (吸収応答 SPR)。我々
はこの吸収応答 SPR を用いて近赤外領域において試料の
吸収を見かけ上増強させることに成功した。これを表面プ
ラズモン共鳴近赤外分光法 (SPR-NIR 分光法) と呼んだ。
しかしながら、SPR-NIR 分光法の適用例は、バルク液体
の測定に限られていた。SPR-NIR 分光法は、ATR 法に基
づく光学配置なので金薄膜表面近傍を高感度に検出でき
る。また、SPR は p 偏光でのみ励起できるので、金薄膜
面に対して垂直方向 (面外) の吸収に関する情報を高感度
に検出できると考えられる。そこで本研究では、異方性
のある Langmuir-Blodgett 膜を用いて SPR-NIR 分光法に
よる配向性有機薄膜の高感度吸収検出を行った。面内と面外
の吸収を議論するために多角入射仮想光計測と Fresnel の
式に基づく電場強度計算を行った結果から、SPR-NIR 分
光法で観測される吸収は主に面外吸収であることを明らか

にした。また、吸収応答 SPR は検出層の屈折率の虚部に強く依存し、吸収だけでなく散乱の影響も受ける。そこで吸収応答 SPR に対する散乱の影響について、NIR 領域における水の吸収と金薄膜表面の形状による粗さを用いて調べた。吸収応答 SPR は真性共鳴条件下より非共鳴条件下の方において散乱の影響を受けにくいことが分かった。

Horner-Wadsworth-Emmons反応剤を求核剤として用いるTi-aldol反応および不飽和エステル類の選択的合成

田辺研究室 片山 真由美

高立体選択的な炭素-炭素二重結合形成反応の開発は有機合成上非常に重要である。中でも、Horner-Wadsworth-Emmons (HWE) 反応は α,β -不飽和エステルの合成法として汎用されている。通常、HWE 反応では、中間体の aldol 型付加体の形成段階が立体選択性において重要であり、この中間体の単離が反応機構の解明及び、新規 HWE 反応開発の鍵となっている。

そこで、HWE 反応剤とアルデヒドの縮合に $\text{TiCl}_4\text{-Et}_3\text{N}$ 反応剤を作用させることで、目的とする aldol 型付加体を捕捉することに成功した。特筆すべきは、従来の HWE 反応とは逆の Z-オレフィンの前駆体に相当する *anti* 体を高選択的に与えることである。また、用いる Et_3N の当量を変えることにより α,β および β,γ 不飽和ホスホリルエステルを立体選択的に合成することを見出した。

また、通常の HWE 反応では E-オレフィンを選択的に与えるため、Z-オレフィンを選択的に得る立体補完的合成が重要である。そこで、この aldol 付加体を、Z- α,β -不飽和エステルへ導く 2 つの効率的な方法を見出すことにも成功した。これらの方法は、温和な条件で、Z- α,β -不飽和エステルを選択的に得ることができ、多官能基化合物の合成への応用が期待できる。

振動分光法によるポリ(N,N-ジエチルアクリルアミド)水溶液およびそのモノマーモデル水溶液の相転移過程における局所構造変化の研究

尾崎研究室 菊山 直美

近年、光、熱、pH、電気的刺激などの環境の変化を感じ、それに対応して自身の機能をコントロールするような刺激応答性高分子の開発が盛んに行われている。その中でも、特に、熱に反応し変化する高分子を感熱性高分子という。感熱性高分子の水溶液は、下限臨界溶液温度 (LCST) 以上では凝集したグロビュール状態、それ以下ではコイル状態となる相転移挙動を示すことが知られており、LCST を持つ水溶液の相転移は、疎水性水和に起因すると考え

られている。そこで、本研究では、感熱性高分子としてポリ (N,N-ジエチルアクリルアミド) (PDEA) を、モノマーモデル化合物として N,N-ジエチルプロピオンアミド (DEPA) を用い、水溶液中での挙動を振動分光法により調べ、密度汎関数法などを用いて、感熱性高分子の相転移過程における構造変化について詳細に研究を行うことを目的とした。塩を添加し、転移温度を下げることにより、モノマーモデル化合物においても水中で LCST 型の相図を示したことから、モノマーモデル化合物を基礎とする感熱性高分子の相転移現象の研究ができると考え、DEPA を用いて行った帰属をもとに、PDEA の水中での構造変化を明らかにした。その結果、PDEA は LCST を境に、PDEA 側鎖が水和した構造と PDEA 側鎖同士の双極子-双極子相互作用した部分が水和された構造の存在比が異なっているということがわかった。

ヒト由来アミロイド前駆体タンパク質細胞外領域S-APP- α の発現、精製、結晶化及び物理化学的特性

山口研究室 河村 俊男

アルツハイマー病患者脳に多数観察される老人斑は、アミロイド β ペプチド ($A\beta$) でできたアミロイド線維や変性した神経突起等が絡み合った不溶性沈着物であり、 $A\beta$ の前駆体タンパク質であるアミロイド前駆体タンパク質 (APP) のプロセッシング異常により形成されると考えられている。APP は主に 3 種のセクレターゼにより分解を受けるが、その詳細機構や APP の生物学的意義は明らかではない。そこで、構造生物学的見地から APP の生物学的意義やセクレターゼによる認識機構、アルツハイマー病との関係等を解明すべく、APP695 の細胞外領域 S-APP- α の X 線結晶構造解析に着手した。

大量かつ高純度の精製試料を準備するために、大腸菌発現系によりヒト由来 S-APP- α を His₆-tag 融合タンパク質として発現させた。6L 培養分の菌体を超音波破碎後、その遠心上清を種々のカラムクロマトグラフィーに供して精製し、電気泳動法及び DLS 法により物理化学的に高純度と評価できる精製品を得た。CD スペクトル測定結果より、S-APP- α は α ヘリックスを多く含む α/β タンパク質であり、尿素に対する変性自由エネルギー $\Delta G_d = 2.6\text{kcal/mol}$ であることが分かった。また、この精製品を用いてスパースマトリックス法による結晶化条件のスクリーニングとレーザー照射による結晶化促進を行った結果、数種の条件下で結晶が観察された。条件を精密化して結晶構造解析に適した結晶を作製し、立体構造を決定できると考えられている。

白金、ニオブ又はその両方から成る 分子性酸化物の探索

矢ヶ崎研究室 木下 優子

「分子性酸化物」は、有限な大きさを持つクラスター状の酸化物と定義できる。分子性酸化物の一番の特徴は、金属-酸素-金属結合を持つ「酸化物」でありながら、「溶ける」(=溶媒分子と分子レベルで混ざり合う)ということである。今日までに多くの分子性酸化物の合成や構造が報告されてきたが、その報告はモリブデン、タングステン、バナジウムに関するものが圧倒的に多い。本研究では、分子性酸化物の構成元素としては比較的珍しい白金とニオブを用い、新規な分子性酸化物の合成を行っている。

(1) cis -[Pt(PMe₃)₂](NO₃)₂とH₂Pt(OH)₆を水溶液系でモル比1:1で反応させ、新奇な電気的中性の種[Pt(PMe₃)₂Pt(OH)₆]・1.5H₂Oを単離した。(2) cis -[Pt(PMe₃)₂](NO₃)₂と[Nb₆O₁₉]⁸⁻のカリウム塩及びテトラブチルアンモニウム(以下TBA)塩を溶液中で反応させた。その結果、各反応で[Pt(PMe₃)₂]₂X₄[Nb₆O₁₉](X = K⁺, H⁺, TBA⁺)と予想される白色沈殿が得られた。また、それ以外の新規な種の形成も確認された。(3) [Nb₆O₁₉]⁸⁻のTBA塩をMeOHに溶かし、~80°Cで1週間還流・攪拌(乾燥剤を添加)することで、メトキサイド[Nb₆O_{19-n}(OMe)_n]⁽⁸⁻ⁿ⁾⁻が得られることが分かった。

新規な長距離立体制御反応及び マクロリド化反応の開発

佐藤研究室 木村 崇志

一般に長鎖状の分子の両末端にある官能基間での分子内反応は、その困難さのみがクローズ・アップされている。すなわち中員環状の遷移状態を必要とするエントロピー的な不利さや、渡環相互作用等のエンタルピー的な不利さが問題となる。しかし、一方において1) 反応の律速段階は必ず単分子過程であり、潜在的には二分子過程よりも高い反応性を示す可能性があること; 2) アルキル鎖による自由度の低下は特有の反応性の付与につながる可能性を持っていること、の二点において特徴を持つものと考え、分子内反応の開発に取り組んだ。機能性を有する分子を、容易に脱着可能なモジュールとして基質に導入すれば、分子内反応の特有な反応性により、位置選択性や官能基選択性等の機能性を発現しうる。

まず、単純な基質を用いた新たな長距離立体制御反応の開発を目的として、メタ位およびパラ位エステル結合の先にC6アルキルリンカーで結合した不斉補助基を有するアルデヒドを合成し、その不斉エチル化反応を行なった。その結果、反応は高ジアステレオ選択的に進行し、不斉補助

基の位置により反応機構が大きく異なることがわかった。次にアリールビスマス試薬を用いたジアリールエーテル結合形成を鍵段階とするマクロリド Acerogenin Lの合成研究を行った。その結果、環化前駆体である有機ビスマス化合物を合成することができた。

不斉アザ電子環状反応のインドールアルカロイド合成への展開~ Strychnopivotineの合成研究~

勝村研究室 高島 式子

著者の研究室では、回転選択的な不斉アザ電子環状反応を実現している。著者は、インドール化合物における不斉アザ電子環状反応に関連した研究を行った。

最近、著者の研究室において *Corynantheidol* の不斉全合成が達成されたが、鍵反応となる不斉アザ電子環状反応において、これまで得られていた結果とは異なる立体選択性を与えた。そこで、この例外的な立体選択性の解明に向けた検討を行った。その結果、インドールの1位の保護基をメタンシルホニル基、Boc基に置き換えると通常の立体選択性を与える事を見出した。これによって、例外的な立体選択性はインドールの1位のベンゼンシルホニル基の立体障害に基因することを明らかにした。

次なる展開として、不斉アザ電子環状反応を鍵反応とする *Strychnopivotine* の全合成研究に着手した。*Strychnopivotine* は、1980年に単離、構造決定され、これまでに全合成の報告はない。著者は、(E)-1,2-ビストリブチルスタニルエテンを用いる Stille カップリングを鍵としたビニルスズ化合物の効率的な新規合成法を確立した。続いて、鍵反応である不斉アザ電子環状反応を行い、数段階を経て、C環構築の前駆体となる立体化学を制御した鍵中間体を得ている。今後、C環、エチリデン骨格、E環の構築を行う事により *Strychnopivotine* の不斉全合成が期待できる。

ホウ酸化物結晶(YAl₃(BO₃)₄, YBO₃, LaB₃O₆)中の3価希土類イオン(Ln³⁺)における多重項構造の第一原理計算

小笠原研究室 寺本 龍介

近年、紫外固体レーザーなどの高エネルギー領域における発光材料の開発が望まれている。これらの発光材料として期待されているのが、希土類イオンの4f-5d遷移を利用した発光材料である。

本研究では、新規ホウ酸化物発光材料設計の指針を得ることを目的として、3価希土類イオン(Ln)をドーブしたYAl₃(BO₃)₄について第一原理計算を行い、計算で得られた吸収スペクトルと実験励起スペクトルとを比較し、励起スペクトルのピークの帰属を行った。またYAl₃(BO₃)₄:Ln³⁺

に加えて $\text{LaB}_3\text{O}_6:\text{Ln}^{3+}$ 、 $\text{YBO}_3:\text{Ln}^{3+}$ についても計算を行い、 $4f^n-15d^1$ 配置の実験値と比較することで、ホウ酸化物系における $4f^n - 4f^{n-1}5d^1$ 遷移エネルギーの予測の精度を定量的に見積もることを目的とした。

$\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Ce}^{3+}$ 、 Nd^{3+} 、 Dy^{3+} の実験励起スペクトルと理論吸収スペクトルとの比較において、スペクトルの全体的な形状が再現された。さらに3種のホウ酸化物について比較したところ Ce では 33000cm^{-1} 、Pr では 24000cm^{-1} 低エネルギー側へ、また Tb では 4500cm^{-1} 高エネルギー側へシフトさせることによって実験値を定量的に再現することがわかった。また $4f^n-15d^1$ 配置の立ち上がりのエネルギー値について、希土類の種類によらず、各母体間でのエネルギー差は一定の値を取るから、実験で得られていない $4f^n - 4f^{n-1}5d^1$ 遷移エネルギー値を定量的に見積もることが可能であると示唆された。

その場全反射赤外分光法による生体適合性高分子表面へのタンパク質吸着に関する研究

尾崎研究室 出口 章 時

近年医療分野では、コンタクトレンズや人工臓器など、分子機能に優れた高分子材料が数多く利用されている。これらの医用材料は、生体と直接あるいは間接的に接触させて用いられるため、生体適合性 (biocompatibility) の機能が要求される。この生体適合性の発現メカニズムを理解する上で重要となるのが、材料表面へのタンパク質の吸着挙動である。材料表面へのタンパク質の吸着挙動は、高分子のわずかな化学構造の違いにより、高分子-水分子およびタンパク質間の相互作用を変えてしまうため、大きく異なることが知られている。そのため、この材料表面へのタンパク質の吸着現象の研究において、分子レベルでの解析が要求される。そこで、本研究では、分子レベルでの情報が得られる全反射赤外 (attenuated total reflectance-infrared、ATR-IR) 分光法を用いて、様々な高分子表面における卵白リゾチーム (以下 LZM) の吸着過程の時間分解 ATR-IR スペクトルを測定する。得られた IR スペクトルから各高分子表面における LZM の吸着挙動 (吸着量、二次構造変化、動力学的解析、タンパク質吸着に伴う水分子や高分子表面の変化) の解析を行い、高分子の物性と吸着挙動の関連性について議論する。

新規トリアリールビスマス/ジメチル亜鉛混合試薬を用いる高エナンチオ選択的なカルボニル基の不斉アリール化反応

佐藤研究室 豊田 洋 輔

光学活性なジアリールメタノールは生理活性をもつ化合

物等の重要なキラル合成中間体であり、その合成法としてこれまでにジアリールケトンの不斉還元法とアルデヒドの不斉アリール化反応が知られている。しかし、不斉還元法においてはオルト位に置換基を有するアリール基が必要であることや、アリール基間において電子密度が非常に異なるジアリールケトンでなければエナンチオ選択的に反応が進行しにくいなどの制限がある。一方、アルデヒドの不斉アリール化反応の研究は、これまでに様々な基質に対して十分な水準までエナンチオ選択性を向上させてきたが、この反応に用いるアリール化試薬は数例しか報告されていない。そこで私は、新規のアリール化試薬としてトリアリールビスマス (Ar_3Bi) / ジアルキル亜鉛 (R_2Zn) 混合試薬を設計した。 Ph_3Bi などの Ar_3Bi は、毒性が低く且つ合成が容易であり、この新規アリール化試薬の開発に成功すれば、アルデヒドへ様々なアリール基を導入することが容易になり、更には様々なカルボニル化合物の不斉アリール化反応にも応用が期待できる。この新規アリール化試薬の開発に取り組んだところ、新規アリール化試薬として $\text{Ar}_3\text{Bi} / \text{Me}_2\text{Zn}$ 混合試薬を用いて、高エナンチオ選択的なアルデヒドの触媒的不斉アリール化反応に適用できた (up to 97% ee)。また、この新規の混合試薬を用いて、 α -ケトエステルの官能基選択的な不斉アリール化反応を初めて可能とした (up to 66% ee)。

N-メチルイミダゾールを用いる高選択的アシル化反応の開発

田辺研究室 仲辻 秀 文

近年、有機溶媒の使用を回避する水中での環境調和型反応が注目されている。しかし、水溶媒中での縮合反応は基質自体が加水分解しやすいため、一般的に困難である。私は、pH コントローラーとマイクロフィーダーを併用する独自の手法を用いて、加水分解を制御する水溶媒中での効率的エステル化・アミド化法を見出した。さらに注目すべきは、触媒として用いる異なる2種のアミン (N-メチルイミダゾールと TMEDA) の役割が異なり、顕著なシナジー効果が認められた。本反応は、環境調和型水溶媒系で効率的 Schotten-Baumann 型反応であり、医薬品などのファインケミカルズの実用合成への応用が期待できる。

また、当研究室ではこれまでアルコールのスルホニル化に関し4つの革新的方法を提出してきたが、新たに N-メチルイミダゾールと Et_3N を用いる効率的方法を見出した。この方法は、アルコールのみならず、これまで不可能であった β -ケトエステルを高立体選択的スルホニル化することができる。従来法と比べ最高効率の方法であると考えられ。得られたエノールスルホナートは、例えばクロスカップリング反応で立体選択的三置換オレフィン合成へ展開でき、医薬品・天然物合成の応用が期待できる。

さらに、イミダゾール系分子触媒を用いるアシル化の知見を活かし、温和な条件下で TsCl -N-メチルイミダゾール

を用いる有機合成上重要な Meldrum 酸の効率的 C-アシル化を見出した。従来法と比べ反応性が格段に向上し、医薬・天然物合成への応用が期待できる。

ジオスゲニルサポニンの全合成に向けた ネオヘスペリドースの高β選択的 O-グリコシル化反応の開発

山田研究室 長田 理

D-グルコースの2位にL-ラムノースが結合した二糖体(ネオヘスペリドース)は、ジオスゲニルサポニンに代表される天然物に多く見られる構造である。その合成では、アグリコンへ立体選択的に直接導入する確実な方法は開発されておらず、直線多段階的に合成しているものが多かった。当研究室では、ネオヘスペリドースのアノマー位を除く全ての水酸基を TBS 基で保護した二糖供与体を用いてグリコシル化反応を行うと高いβ選択性が発現することを見いだしてきた。一方、ラムノース部の保護基を TBS 基から Bn 基に変換した二糖供与体を用いると、α/β比がおおよそ1/2となることから、第二の糖へも嵩高いシリル保護基を導入する必要があることが示唆されていた。

本修士論文では、第二の糖の2位に嵩高いシリル基を有するネオヘスペリドースを用いたグリコシル化反応について述べられている。すなわち、これまでの二糖体を用いたグリコシル化の共通点は第2の糖の2位がアキシャル配向していることから、ラムノース部分の2位に TBDPS 基を、また、グルコース部分の3、4位に TBS 基を導入し、環立体配座を制御したネオヘスペリドース供与体を設計し、合成した。また、そのネオヘスペリドース供与体を用いてコレステロールとのグリコシル化反応を試み、α/β選択性が44/56となることを明らかにした。この結果から、第2の糖に導入するシリル基の位置が、二糖体の一挙導入の際のアノマー選択性に影響を与えることが示された。

銀ナノ構造体の励起状態ダイナミクスに 関する研究

玉井研究室 西井 洸人

金や銀をナノサイズまで小さくした貴金属ナノ構造体は、サイズや形状に強く依存した表面プラズモン共鳴吸収により鮮やかな色彩を示す事が知られている。本論文では、銀ナノ構造体を光励起した場合の励起エネルギー緩和過程が、サイズや形状にどのように依存するのかを過渡吸収分光法で明らかにすることを目的として研究を行った。まず、銀ナノ微粒子を水溶液中および有機溶媒中で合成すると共に、水溶性銀ナノ微粒子を界面活性剤中で異方成長させて種々のアスペクト比を持つ銀ナノロッドを合成した。これらの銀ナノ構造体の吸収スペクトルを理論モデルによ

て構築した理論吸収スペクトルと比較検討し、銀ナノ微粒子の保護剤効果を解析すると共に、銀ナノロッドのアスペクト比の決定を行った。過渡吸収分光では、早い緩和過程としての電子-格子緩和が銀ナノ微粒子で約2ps、銀ナノロッドではアスペクト比に依存せずに約4~5psで起こり、形状による緩和時間の違いが観測された。高い励起光強度では、熱緩和による熱レンズ生成に起因するシグナルを観測した。銀ナノロッドでは、遅い時間領域で過渡吸収の振動現象が観測された。この振動周期は、ロッドのアスペクト比が大きくなるほど長くなった。スペクトル解析から、ナノロッドが時間的に伸び縮みすることによりプラズモン吸収が周期的に時間的に変化するものと解釈した。ナノ微粒子ではこの現象は観測されなかったが、サイズ変化によるプラズモン吸収変化が小さいためと考えられる。

ダビジインの全合成

山田研究室 西村 英久

ダビジインは、1982年に Haslam らによって中国産のダビディア科の落葉樹であるハンカチノキ (*Davidia involucrata*) から単離された¹C₄/B-エラジタンニンである。グルコースの1位と6位をヘキサヒドロキシジフェノイル (HHDP) 基が架橋している為に、グルコース骨格が環転したねじれ舟型 (skew-boat) 配座をとっている。また、HHDP 基の軸不斉は S であることが CD スペクトルにより予測されている。このダビジインは、それ自体にオピオイドによる鎮静作用の阻害活性があるだけでなく、別の天然物の構成成分としても様々な生物活性に関与しており、非常に魅力ある天然物である。

このダビジインの全合成を行う上で最も重要なポイントは、1,6-HHDP 架橋の構築であった。私はその構築を、(1) 嵩高いシリル保護基によるグルコースの環配座制御と、(2) 塩化銅(II)・アミン錯体を用いたガロイル基部分同士の酸化的カップリング反応により行った。これは、嵩高いシリル保護基を導入してピラノース環の環立体配座を制御し、フェノールカップリングの反応点を近づけることで分子内反応を容易にすることを狙いとした。

このような合成戦略のもとに D-グルコースから 17 段階、全収率 0.37% でダビジインの初の全合成を達成した。

本合成は、1,6-HHDP 架橋を有する¹C₄/B-エラジタンニンの初の全合成であり、その中で私が提示した 1,6-HHDP 架橋構築法は今後、同様の構造を有する様々な¹C₄/B-エラジタンニン類の全合成において利用されることが期待できる。

イミドの還元反応における自己誘導型非対称化

佐藤研究室 福永 丈朗

キララな化合物の不斉合成法の研究は現代の有機合成化学における重要な課題のひとつとなっている。その中で、

生成物の不斉が反応に関与するいわゆる不斉自己誘導型反応が近年着目されている。一般的な不斉合成反応においては使用する不斉配位子とキラルな生成物は異なる構造であるが、不斉自己誘導型反応では使用する不斉配位子と生成物が同一の構造かつ同一の絶対配置である。一方、これまでに様々な対称性を持つアキラルな分子からの非対称化反応により、鏡像体過剰率が高いキラル分子を得られることが報告されている。しかし、不斉の自己誘導が知られている例は無い。

本研究では、キラルな不斉配位子を用いたイミドの還元反応における自己誘導型非対称化反応の実現を試みた。不斉修飾剤であるキラルな 1-azabicyclo[3.3.0]octane 骨格を有するヒドロキシラクタムの合成を行い、目的の構造を有する光学活性体を得ることに成功した。ここで得られたヒドロキシラクタムの相対配置は NOE 相関スペクトルを用いて、また絶対配置は楠見-Mosher 法を用いて決定した。さらに、イミドの還元反応における自己誘導型非対称化反応の検討の結果、水素化アルミニウムリチウム /*N*-エチルアニリンを還元剤として反応を行うことで、用いた不斉配位子と同一の構造かつ同一の絶対配置を有する生成物が得られることを見出した。

アルカリハライド中の Tl^+ 型イオンにおける光吸収スペクトルの第一原理計算

小笠原研究室 藤川 和浩

Tl^+ 型イオンとは 12 族元素の孤立原子と同様の電子配置を持つ最外殻が ns^2 電子配置となるイオンのことである。 Tl^+ 型イオンの陰イオンセンターである Au^- センターに関して、近年 CsBr に Au^- を添加した結晶に UV 光照射をすることにより、 Au^- センターの特徴的な吸収帯の周辺領域に、新たな吸収帯が観測されることが報告された。この起源はナノクラスター ($AuCs$)_n の形成であると考えられているが詳細は不明である。そこで第一原理計算によって光吸収スペクトルを計算することで、このスペクトルについての詳細な検討を行った。

初めに Tl^+ 型イオンの自由イオンについて相対論電子近似計算を行い、 Au^- イオンにおいては $5d_{5/2}$ 軌道および $6p$ 軌道のエネルギーが、非常に近い領域に位置することが分かった。次に UV 光照射による凝集前と凝集後のモデルを構築して、 $5d_{5/2}$ 、 $6s$ および $6p$ 主成分軌道を考慮した Au^- センターの多電子計算を行った。凝集前のモデルの結果より、 Au^+ センターでは $5d_{5/2} \rightarrow 6p$ 遷移の寄与が大きいこと、凝集後のモデルの結果より、 Au^- の複合センターが新たな吸収帯の起源であることが分かった。また、計算結果から種々の物理パラメータを求め解析した結果、 Au^- における例外的に大きな King-van Vleck 因子の要因が、 $5d_{5/2} \rightarrow 6p$ 遷移の影響によるものであることもわかった。

PFPAT触媒を用いる接触的エステル化反応および $TiCl_4$ -Amine 反応剤を用いる直接 Mannich 型付加反応の開発

田辺研究室 船富 剛志

近年のグリーンケミストリーの観点から、環境調和型エステル化反応が望まれており、私は、有機触媒である Pentafluorophenylammonium triflate (PFPAT) 触媒を開発した。この PFPAT 触媒を用いるエステル化・チオエステル化・トランスエステル化・マクロラクトン化が効率的に進行することを見出した。これらの反応は脱水操作を必要とせず速やかに反応が進行し、触媒の分離除去が容易であることが大きな特徴である。この方法は経済面・環境面において優れており、環境調和型エステル化法として工業的プロセスへの応用も大いに期待される。なお、この研究は Green Chemistry 誌の Front Cover Article に採用され、PFPAT 触媒は東京化成工業株式会社から試薬として市販された。

Mannich 型付加反応は有機合成上重要な C-C 結合形成反応であり β -アミノエステルの合成法である。私は、 $TiCl_4$ -Amine 反応剤を用いるエステル-オキシム間での高立体選択的 direct Mannich 型付加反応を見出した。すなわち、直鎖のエステルを用いた場合高 *syn* 選択的に、 α -アルコキシエステルを用いた場合高 *anti* 選択的に目的の β -アミノエステルを得ることができた。この反応では、用いるオキシムが *E/Z* 混合物でも高立体選択的に反応が進行する点が最大の特徴である。さらに、光学活性アルジミンを求電子剤に用いることで、不斉 Mannich 型付加が進行することも見出した。

ブタ由来ペプチドホルモン前駆体タンパク質プロオピオメラノコルチンの発現・精製・結晶化

山口研究室 細川 洋平

プロオピオメラノコルチン (POMC) は、脳下垂体で合成された後、二種類のプロホルモン変換酵素 PC1・PC2 による段階的な切断を受け、ACTH、 β -End、MSH など、複数のペプチドホルモンを組織特異的に産生することが知られている。POMC の立体構造を基にした各切断部位の特徴が、これら組織特異的なペプチドホルモンの産生を制御していると考えられる。そこで、POMC プロセッシングの詳細な作用機構を原子レベルで解明することを目的とし、X 線結晶構造解析に向けた研究に着手した。

組み換えタンパク質として POMC を得るため、大量発現系の構築を行った。POMC 単体での発現は困難であったため、チオレドキシシン (Trx) タグ融合タンパク質として発現し、精製を行った。得られた Trx 融合 POMC の

Trx タグ部分の除去を試みたが、非特異的な切断が激しく POMC 単体は得られなかった。そこで、Trx タグ融合 POMC として以降の実験を行った。Trx タグ融合 POMC の動的散乱および CD スペクトル測定を行い、結晶化能を評価した。結晶化に適した試料であると判断できたので、結晶化条件検索を行ったところ、良好な結晶を得ることができた。しかし、再度スクリーニングを行ったところ、再現性を得られなかった。この原因は、切断を受ける事によりペプチドを生成するという POMC の性質上、POMC が非常に分解を受けやすいために、培養・精製の過程での再現性が揺らぎ、最終試料に差異があるためではないかと考えている。

1,4,7-トリアザシクロノナンを骨格に持つチオール配位子を用いたマンガン、亜鉛及びカドミウム錯体の合成と構造

御厨研究室 三好一史

大環状配位子は安定な単核錯体を形成することが知られている。一方、チオール配位子には高い架橋能力があることから多核錯体の形成を可能にする。今回は、これら両者の特徴を持ち合わせた環状配位子 1,4,7-トリス (2-メルカプトエチル) -1,4,7-トリアザシクロノナン ($H_3tmtacn$) と 1-(2-メチル-2-メルカプトプロピル)-1,4,7-トリアザシクロノナン ($Hmmtacn$) を用いて新規金属錯体 $[Mn(tmtacn)]ClO_4$ (1), $[Zn_8(tmtacn)_4O](ZnCl_4)$ (2), $[Cd_8(tmtacn)_4Cl_3]Cl \cdot CH_3OH \cdot 6H_2O$ (3), $[Cd_8(tmtacn)_4Cl_3]ClO_4 \cdot H_2O$ (4), $[Zn(mmtacn)Cl]$ (5), $[Zn(mmtacn)(NCS)]$ (6) の合成、単離を行い、X 線結晶構造解析により分子構造を明らかにした。

錯体 1 はマンガンイオン(IV)と $tmtacn^{3-}$ が 1 対 1 で結合した単核錯体である。有効磁気モーメント、サイクリックボルタンメトリーの測定、DFT 計算により、マンガン(IV)の電子状態を調べた。亜鉛錯体 2 及びカドミウム錯体 3 は共に 8 個の金属(II)イオンと脱プロトン化した 4 個の $tmtacn^{3-}$ とアニオンからなる八核錯体であるが、その架橋様式に違いが見られた。カドミウム錯体 4 についても赤外吸収スペクトルや元素分析の結果から、カチオン部分は 3 と同様の構造をとっているものと考えられる。

$Hmmtacn$ を用いた反応では亜鉛(II)塩との反応により、亜鉛(II)イオン、脱プロトン化したチオール $mmtacn$ およびアニオンが 1:1:1 で結合した五配位三角両錐型単核錯体 5, 6 の 2 種類単離できた。

イミダゾリル基を含む二核化配位子を用いたマンガン及びニッケル錯体の合成と性質

御厨研究室 森田健一

当研究室では以前よりヒスチジン残基を考慮したシッフ塩基配位子 2,6-ビス-[N-(4-イミダゾリルエチル)イミノ

メチル]-4-メチルフェノール ($Hbimp$) を用いて様々な金属錯体を合成してきた。本研究では $Hbimp$ 配位子を用いたマンガン及びニッケル錯体の合成例の拡充を目指した。 $Hbimp$ 配位子で、マンガン塩の他にカルシウム塩も加えることによりマンガン-カルシウム異核金属錯体の合成を試みた。さらに $Hbimp$ 配位子のイミダゾリル基を 1 個だけにしたような配位子 2-ホルミル-6-[N-(4-イミダゾリルエチル)イミノ]メチル]-4-メチルフェノール ($Hfimp$) を用いた新規マンガン及びニッケル錯体の合成も試みた。

元素分析及び赤外吸収スペクトルより、今回行った合成条件下ではカルシウムイオンは反応しなかったことがわかる。錯体 1 は、元素分析及び赤外吸収スペクトルより $[Mn(fimp)(N_3)_2]$ の組成であると考えられ、磁化率の温度依存性において、 $[Mn(fimp)(N_3)_2]$ が end-to-end タイプのアジ化物イオンで連なった一次元鎖と仮定した場合のフィッティングが良い一致を示したので、錯体 1 は、一次元鎖 $[Mn(fimp)(N_3)_2]_n$ であり、金属間に反強磁性的相互作用が働いていると考えられる。錯体 2 は、単結晶 X 線構造解析の結果より脱プロトン化した $fimp$ 配位子のフェノキソ酸素と end-on タイプのアジ化物イオンが μ^2 で、メトキソイオンが μ^3 でニッケルイオンを架橋した不完全ダブルキューバン型ニッケル四核構造を取っていることがわかった。錯体 2 には金属間に強磁性的相互作用が働いている。

単一銀ナノ凝集体の anti-Stokes/Stokes 表面増強ラマン散乱のばらつきにおける局在表面プラズモン共鳴の寄与

尾崎研究室 吉田健一

表面増強ラマン散乱 (SERS) は、可視域に局在表面プラズモン共鳴 (LSPR) を発現する金・銀などの金属ナノ凝集体に吸着した分子のラマン散乱断面積が 10^{10-14} 倍増強する現象である。SERS 研究は古くから基礎・応用・理論面で研究がなされてきたが、近年、SERS 分光法により単一分子レベルで分子の指紋すなわち分子構造についての知見を与えることが報告され、従来の単一分子蛍光法では得られない情報を超高感度で得られることから注目されている。しかし単一銀ナノ凝集体を用いた SERS 分光は、凝集体毎に異なる SERS スペクトルを示すことや凝集体によっては SERS を示さないものも存在するなど不安定な SERS 発現のために、単一分子レベルの SERS 分光は実用には至っていない。本研究では、SERS スペクトルの凝集体毎のばらつきを研究した。凝集体毎のばらつきの起源として①分子温度上昇の可能性②誘導ラマン散乱の可能性③ SERS と LSPR の結合効率依存性が考えられる。本研究ではこれらの可能性を検証した。本研究により単一銀ナノ凝集体の anti-Stokes/Stokes SERS のばらつきの起源が③ SERS と LSPR の結合効率依存性によるものであることを明らかにした。

共役高分子フルオレン誘導体の光物性 —溶液系・薄膜状態における励起状態 ダイナミクスに関する研究—

玉井研究室 吉田 夏輝

本論文では、青色発光を示す有機 EL 材料として可能性のあるポリフルオレン誘導体とそのオリゴマーを用い、高分子中における励起エネルギー移動の速度論的解析を傾向ダイナミクスの偏光依存性、およびフェムト秒偏光過渡吸収分光を用いて行った。さらに、ポリフルオレン誘導体の薄膜を作成し、アニール等によって生じる長波長側の発光欠陥に関して、過渡吸収分光および赤外分光によって解析した。

その結果、ポリフルオレン誘導体は、高分子中で 7 量体前後のサイズが一つのユニットとなって電子の非局在化が起こっていることが分かった。さらに、ピコ秒蛍光偏光解消から、装置の時間分解能では観測できない、数ピコ秒以内の時間でエネルギーマイグレーションが起こっていること、またフェムト秒偏光過渡吸収分光の解析からは、高分子鎖中でその速度が約 200 フェムト秒で起こっていると推定された。一方で、高密度励起で励起される励起子-励起子消滅 (S1-S1 annihilation) の解析から、エネルギーの拡散速度定数は、自由励起子しか形成しないアントラセンなどの単結晶における速度定数とほぼ同程度の $4 \times 10^{-6} \text{cm}^3/\text{s}$ という非常に大きな値が得られた。ポリフルオレンが主鎖で連結し、溶液中ではエキシマー生成もほとんどないので極めてエネルギー移動しやすいものと考えられる。一方で、薄膜を空气中でアニールすると、長波長側にはこうが観測されるが、エキシマー発光以外に酸化物であるフルオレノン由来の発光が重なっていること、それは高々 10% 程度であることなどを明らかにした。

E-カドヘリンの接着機構モデルの検討

鈴木研究室 尾崎 千紗

多細胞生物の上皮細胞において、細胞と細胞を強固に接着させ一枚のシート状の構造体を形成する細胞-細胞間接着は重要な役割を担っている。E-カドヘリンの接着機構として、以下のモデルが知られている。アドヒーレンスジャンクションはタイトジャンクションの真下に存在し、E-カドヘリンがアクチン繊維と結合する事で機械的な強度を保っている。アドヒーレンスジャンクションは帯状に細胞を取り囲む様に構築され、E-カドヘリンの複合体が互いに結合する事で細胞間に線状に観察される。広く知られているモデルではあるが未だに不明な部分が存在し、また問題も含んでいる。加えて、最近になってこの E-カドヘリンの接着機構モデルを否定する論文がいくつか発表されるようになってきており、現在のモデルの根底からの見直しを求めている。このモデルが覆されるのであれば、非常に深刻な問題となる。そのために、E-カドヘリンの細胞間接

着機構に関するモデルの検討を試みた。

共焦点レーザー顕微鏡を用いて、X-Y 軸に加えて Z 軸方向において E-カドヘリンの詳細な局在解析を行った。また、従来用いられている細胞骨格との結合を調べるための可溶化処理実験を行った。いくつかの培養細胞を用い、様々な反応条件において検討を行った。これらの実験より、E-カドヘリンはモデルで示されている様な局在は示さず、また細胞骨格との結合も確認できなかった。説明できない実験結果が得られた事より、現在の E-カドヘリンの接着機構モデルは十分でなく、新たなモデルの再構築が必要であると示唆された。

海洋性珪藻の被殻形成機構

松田研究室 菊谷 早絵

海洋性珪藻類における被殻形成機構は、重合シリカを主成分とした被殻の点或いは線対称形の幾何学構造の特異さゆえ、約 150 年前から生物による構造自己組織化の究極例として注目を集めてきた。本研究ではこの機構を分子プローブを用いて探求することを目標としている。今回、海洋性珪藻類 *Cylindrotheca fuciformis* を資料として用い、この細胞を同調化し、細胞分裂の各段階でのシリカ殻形成、細胞骨格、シリカ殻形成因子の時空間的制御を詳細に調べた結果、細胞質分裂後期から、新たなシリカ殻形成の中心的役割を果たすオルガネラである Silica-deposition vesicle (SDV) 形成初期に至る間に、細胞骨格の表層から分裂面近傍への tubulin タンパク質のドラスティックな移動、再構成が起こっていることを新たに示した。また、珪藻殻形成因子 Silaffin の発現が SDV 形成初期と後期に 2 相のピークを示すことからこの因子の機能が珪藻殻の中心パターン形成と殻上のナノシリカ構造の形成の両方に関与していることを示唆している。これらの結果は SDV 形成の初期段階に細胞骨格の再構成が細胞分裂面付近で起こり、これが Silaffin タンパク質とともに SDV における最初のバイオシリカ構造の形成に働くことを示唆している。今後の SDV の形成機構を分子レベルで知るために有用な知見が得られた。

海洋性珪藻葉緑体カーボニック アンヒドラーゼの局在機構と顆粒形成機構

松田研究室 北 櫻 良子

海洋性珪藻類は地球上の有機物生産の 25% をも担う重要な生物であると同時に、進化の途上で真核藻類がさらに別の核起源生物に共生して成立した二次共生生物でもあり、一次共生生物では知られていない未知の細胞内分子機構を内包していると考えられる。本研究では海洋性珪藻類 *Phaeodactylum tricornutum* において、葉緑体ガードルラメラ上に巨大な超タンパク複合体を形成して、葉緑体内の

無機炭素流路を制御し、高い光合成効率の維持に働いていると考えられるカーボニックアンヒドラーゼ、PtCA1の局在機構と複合体形成機構についてタンパク質構造の面から探求した。PtCA1 遺伝子 (*ptcal*) の組換えと GFP による標識技術を駆使して、二次共生生物に特有の4重胞膜構造を持つ葉緑体へのタンパク質輸送に必要な ER シグナルと葉緑体トランジットを今回新たに推定した。また、超分子複合体を形成するために必要とされる PtCA1 の C 末端領域を明確にしている。特に C 末端ヘリックスで疎水性クラスターを形成する5つのアミノ酸が複合体形成に関わることを明確にしておき、海洋環境で有機物生産を効率よく行う珪藻の仕組みと同時に、超タンパク複合体の形成機構の解明に分子レベルでのモデルを提唱するに至っている。珪藻における効率の高い光合成の分子機構の解明にも直接つながる研究成果と考えられる。

海洋性珪藻からの核抽出と CO₂ 応答性転写因子の検索の試み

松田研究室 北原 悠 平

海洋性珪藻類は地球上の有機物生産の25%をも担う重要な生産者であることが1997以降の衛星観測と国際プロジェクトによる大規模な海洋調査から明らかとなってきた生物であり、現在新たなカテゴリのモデル生物としてゲノムインフラの整備と分子細胞遺伝学的な研究手法の確立が試みられている。本研究では海洋性珪藻類 *Phaeodactylum tricornutum* において、環境 CO₂ 濃度変動に応じて有機物生産力を調節する機構である CO₂ 感知機構の分子メカニズムを、転写制御の側面から探求した。典型的な CO₂ 応答性遺伝子である葉緑体カーボニックアンヒドラーゼ遺伝子 *ptcal* のプロモーター領域を用い、ここに存在することがすでに分かっている CRE1、2、p300 binding site、および Skn-1 binding site 等の機能エレメントと結合するタンパク質因子を主として yeast one hybrid 系とゲノムデータベースからの情報を元に検索し、ゲルシフト解析で確認した。珪藻でこのような試みはまだ無く、実験系の確立に多くの試行錯誤を要したが、今回、複数の CRE 結合型転写因子候補および Skn-1 binding site 結合型転写因子候補を単離した。これらの機能エレメントは動物において cAMP の制御下にあることが分かっており、今回発見した転写因子と cAMP シグナル伝達との関わりに興味を持たれる。また、海洋性珪藻類が CO₂ 濃度変動に応答する分子メカニズムを明らかにすることによって、近未来の海洋環境予測に理論的なパラメーターを提供することができると考えられる。

Xenopus Mastermind1によるWntシグナルを介した組織誘導機構の解明

木下研究室 小島 勇 喜

Notch シグナルは、隣接する細胞間で機能する情報伝達系で、細胞の発生運命の決定を担っており、脊椎動物から無脊椎動物に至るまで動物界に広く保存されている。私の研究対象である Mastermind は Notch シグナルを構成する核内因子として転写制御に関与すると考えられているが、まだ十分な機能解析が行われていない。最近、アフリカツメガエルの Mastermind ホモログ、*Xenopus Mastermind1* (XMam1) が Notch シグナル依存的に一次神経形成を制御すると共に Notch シグナル非依存的に神経幹細胞マーカーである *nrp-1* 陽性細胞を誘導することが本研究室の先行研究により明らかにされた。本研究ではまだ明らかになっていない XMam1 による細胞分化の誘導制御機構を解明することを目的とした。

XMam1 の過剰発現、機能阻害実験の結果から、アフリカツメガエル胚の正常発生において XMam1 は軸形成に必須の因子であることを明らかにした。XMam1 が軸形成を制御する分子機構を検討した結果、XMam1 は軸形成の中心を担う Wnt シグナルを構成する核内因子として標的遺伝子の転写活性化に寄与するという新しい事象を発見した。

Aryl hydrocarbon receptor (AhR) 応答メカニズムの多様性とそのメカニズムの解明

今岡研究室 澤田 知 子

生体内に入った外来異物(薬や環境・食物中の有機化合物など)は、異物代謝酵素によって代謝・解毒され、排泄される。このとき、異物をシグナルとして認識し、異物代謝酵素の調節に関わっているのが異物応答受容体である。人類が合成した最も毒性の強い化学物質であるダイオキシンは異物受容体である Aryl hydro carbon receptor (AhR) と結合する。AhR は、通常、異物代謝酵素 CYP1A1 を誘導して異物を分解するための応答系として働くが、その他にも様々な生理作用が報告されている。植物成分に含まれるフラボノイドの1つ β -Naphthoflavone は AhR に結合し CYP1A1 を誘導するアゴニストであり、その構造異性体である α -Naphthoflavone は、AhR には結合するが生理活性作用を示さないアンタゴニストである。本研究では、これらのフラボノイドを用いて CYP1A1 の誘導を検討したところ、細胞によって α -Naphthoflavone がアゴニストとして作用するという現象を見出した。さらに、この応答の多様性およびそのメカニズムを明らかにするために、遺伝子の上流域を用いてフラボンに対する活性を測定した結果、CYP1A1 遺伝子上流域にこの制御に関わる部位があることが示唆された。

Notchシグナルの新規標的遺伝子 *Xenopus laevis* ATF1の原腸胚期における機能の解析

木下研究室 田丸 達也

Notchシグナルは無脊椎動物から脊椎動物まで広く保存されたシグナル伝達経路であり、隣接細胞間において細胞運命の決定に関与する。神経形成期以降のNotchシグナルについては盛んに研究が行われているが、神経形成期以前の研究はほとんどない。本研究の先行研究ではアフリカツメガエルの原腸胚においてNotchシグナル構成因子の発現が確認され、原腸胚期におけるNotchシグナルの重要性が示唆されている。しかし、その標的遺伝子については不明のままである。本研究では原腸胚期におけるNotchシグナルの標的遺伝子を網羅的に同定することにより、原腸胚期のNotchシグナルの役割を解明することを目的とした。

マイクロアレイによる網羅的解析の結果、Notchシグナルの新規標的遺伝子として4つの候補遺伝子を絞り込むことができた。原腸胚期における機能解析の結果、4つの候補遺伝子のうち原腸形成と密接に関わる新規遺伝子をホモロジー解析に基づいて、*Xenopus laevis* *Activating Transcription Factor 1* (*XIATF1*)と命名した。*XIATF1*は原腸胚期中胚葉誘導因子である*Xnr2*によって誘導され、中胚葉マーカー*Xbrachyury*の発現制御に必須の転写因子であることを明らかにした。これらの結果は原腸胚期のNotchシグナルが*XIATF1*を標的遺伝子として中胚葉の確立に機能することを示唆するものである。

Cx43の細胞内局在性・機能制御における細胞質内ループ部位の役割；カドヘリン作用との関連性

山崎研究室 南原 千華

様々な組織において、細胞同士は相互に連絡しており、それらの細胞間結合の一つにコネキシン (Cx) と呼ばれるタンパク質が形成するギャップ結合が挙げられる。ギャップ結合は、細胞間同士のコミュニケーションを介して細胞のホメオスタシスの維持や細胞増殖の制御に関与していることが知られている。しかし、これらの機能に関わるコネキシンの領域やその制御機構についてはまだ不明な点が多い。本研究では、Cx43の細胞内局在性と機能制御に必要な部位の同定をCx43変異体を強制発現することにより行うことを目的とした。さらに、コネキシンがE-カドヘリン依存的にその細胞内局在性と機能が制御されるマウス皮膚パピローマから樹立したP3/22細胞株を用い、E-カドヘリン依存性における細胞質内ループ部位の役割も解明する。作製したCx43変異体をHeLa、HeLaCx43及びP3/22 (E)細胞に強制発現させたところ、Cx43の細胞膜への移動に必要なC末端における最短アミノ酸は233から237番目に

存在し、又、Cx43の細胞膜への移動にはCx43それ自身の細胞質内ループドメインが必要である事、そして100-102番目のアミノ酸残基が細胞膜への輸送に必要でありカドヘリンによって制御されている可能性が示唆された。

toll-like受容体を介した免疫応答系とAryl hydrocarbon受容体を介した外来異物応答系の相互作用の解析

木下研究室 原 理恵

花粉症は体外から侵入した異物を排除しようとする免疫応答が過剰に反応することで発症する。近年の疫学調査で車の排気ガスなどによる大気汚染が花粉症の発症を増加させることが報告された。本研究では、排気ガスに含まれる多環芳香族化合物によって活性化されるAryl hydrocarbon受容体 (AhR) がこのような免疫異常の誘発に関与していると考え、その機構を明らかにすることを目的とした。免疫系がウイルスなどの大きな分子についての防御系であるのに対して、AhR系は体内に入った薬や環境中の物質などの小さな分子に対する生態防御系と考えられている。本研究ではAhRを介した外来異物応答と免疫応答の二つの経路に着目した。まずAhRを活性化するβ-naphthoflavone (BNF)、indigoと阻害するα-naphthoflavone (ANF)、resveratrolを用いたときの免疫応答の変化について検討した。その結果、BNF、indigoでは変化が無いのに対し、ANF、resveratrolでAhRの働きを阻害することで免疫応答の活性化の指標となるIL-1βの発現量が減少することが分かった。以上の結果から2つの生体防御系は互いにクロストークしている可能性が示された。

心筋細胞の接着構造複合体「介在板」の形成機構

鈴木研究室 藤木 茂雄

心筋細胞は介在板をいう特有の接着構造をもっており、介在板は心臓の構造形成と機能に重要な働きをしている。介在板の形成には力学的な要素や様々な生理活性物質が関与していると考えられる。しかし、心筋細胞には適当な樹立細胞株がなく、また初代培養細胞では介在板を形成させることが困難であるため介在板形成機構の研究はあまり進んでいない。そこで、介在板形成機構を解析するにあたり、まず再現性よく心筋細胞が一定方向に並び介在板様の構造を形成する培養系を確立した。

この培養系を用いて、介在板を形成する条件としない条件で培養した細胞を比較したところ、筋原繊維の走行方向と介在板の形成位置には相関関係があることを示した。また、生体内でも同様の知見を得た。さらにN-カドヘリンの膜局在阻害、アクチンの脱重合阻害することにより、筋原繊維の走行が介在板の形成位置を決定する可能性を示唆

した。さらに、筋原繊維の先端にN-カドヘリンが局在するメカニズムを探索したところ、cAMPを増加が、介在板形成を引き起こした。そこで、cAMPの産生に重要な役割を果たすG α の局在を組織の発生段階をおってG α とN-カドヘリンの局在を検討したところ、G α とN-カドヘリンは細胞端で共局在を示した。さらに、cAMPがN-カドヘリンの発現量を制御し、またcAMPの増加がアドヒレンスジャンクションを形成するN-カドヘリンを増加させる可能性を示唆する結果を得た。これらの結果はcAMPが介在板形成に重要である可能性を示唆している。

葉緑体光応答転写及び色素体分化における発現制御機構

山崎研究室 八木 祐介

高等植物の色素体は、藍藻の内部共生に由来する細胞内小器官であり、自身のゲノムを有し独自の遺伝子発現制御機構を持っている。色素体の重要な機能として、葉（葉緑体）での光合成能の維持、様々な形態に分化する能力が挙げられるが、それらを支える色素体遺伝子発現調節機構については未知のところが多い。成熟した葉緑体での転写は、主にplastid encoded RNA polymerase (PEP) が担っており、光応答発現を担う核にコードされた6種のプロモーター認識サブユニット σ 因子(SIG1~SIG6)は光合成遺伝子群が持つプロモーター配列のわずかな違いを認識する。この選択的プロモーター認識機構を解明するため、SIG5が特異的に認識する*psbD* BLRP (Blue Light Responsive Promoter) を選び、SIG5変異体(BLRP認識できないSIG1に対応するアミノ酸置換)のBLRP認識活性を調べた。その結果、BLRP認識は、プロモーター配列認識によるものではなく、BLRP活性に必要な他の因子との結合によることが示唆され、その原因となるアミノ酸を特定することができた。また、葉緑体分化に関わる新奇の色素体遺伝子発現制御因子として、SAPドメインと呼ばれるDNA結合ドメインを持つ核コードの遺伝子(At3g04260)を見つけ、その変異体解析より葉緑体への分化に必要な遺伝子であることが示唆された。

上皮性細胞を用いたE-カドヘリンの機能の解析

鈴木研究室 吉岡 正人

カドヘリンはCa²⁺依存性の膜一回貫通型細胞間接着タンパク質である。これまでカドヘリンの性質の検討は、繊維芽細胞の一種で内在性のクラシックカドヘリンを発現していないL細胞を用いて行われてきた。しかし、E-カドヘリンは上皮細胞に広く発現している接着分子であり、カドヘリンの機能は発現している細胞種によっても影響を受けることが知られている。そこで本研究では、内在性のクラシックカドヘリンを発現していない上皮性細胞である

MIA Paca-2 (以下MIA)細胞を用いることで、E-カドヘリンの性質の再検討を行った。ヒトE-カドヘリンの全長をMIA細胞に安定発現させることでMIA細胞の形態が上皮様の形態へと変化し、更にE-カドヘリンが細胞間に局在し、Ca²⁺依存性の接着活性を示したことから、MIA細胞はE-カドヘリンの機能解析の新たなモデル細胞となりうることが考えられた。そこで、E-カドヘリンの細胞内領域の異なる5種類の変異体の安定発現細胞を用いて、その局在および接着活性を解析したところ、従来のL細胞による知見と同様の結果が得られた。次に、細胞外領域における4種類の欠損体をMIA細胞に安定発現させたところ、全ての安定発現細胞においてE-カドヘリンは細胞間に直線状に局在したが、 Δ EC5においてのみCa²⁺依存性の接着活性が観察された。この結果より、カドヘリンがCa²⁺依存性の接着活性を示すためには、必ずしもEC5は重要でないことが示唆された。

アフリカツメガエルPOUファミリークラスV転写因子群の転写制御に関する研究

木下研究室 李 翀

POU (Pit, Oct, Unc) ファミリークラスV (POU-V) に属するマウスOct4は細胞の未分化性維持と分化誘導の両面に関わる因子と考えられている。アフリカツメガエルではPOU-V転写因子としてXoct25、Xoct60、Xoct91の3分子が存在することは既に報告されているが、それぞれの因子の機能及び転写相互関係は不明のままである。本研究では初期発生におけるPOU-V因子の機能と転写相互関係を明らかにすることを目的とした。

Xoct60は未受精卵から胞胚期まで転写産物が認められるのに対し、Xoct25、Xoct91は胞胚後期からゼイゴティックな転写を示した。POU-V因子のmRNAを注入した過剰発現実験では、Xoct25が外、内胚葉で、Xoct91が中胚葉で組織形成異常を引き起こした。Xoct60の欠損型分子は細胞死を引き起こし、細胞分化のマーカー遺伝子の転写を抑制することがわかった。一方、Xoct60の欠損型分子による細胞死はXoct25、Xoct91の共注入によりレスキューされた。3つのPOU-V因子の転写相互関係を検討した結果、Xoct60のmRNAを注入した胚では、Xoct25及びXoct91の発現が増加し、逆に、Xoct60の欠損によりXoct25及びXoct91の転写が抑制されることがわかった。Xoct60によるXoct25及びXoct91の誘導効果はシクロヘキシミド処理により抑制されることから、Xoct60が間接的にXoct25とXoct91を誘導することが示唆される。また同様の実験から、Xoct25とXoct91は互いに転写を抑制する関係にあることがわかった。以上の結果からPOU-V転写因子群では、卵形成期に発現するXoct60がゼイゴティックなXoct25、Xoct91を誘導し、一旦発現したXoct25とXoct91は互いに発現領域を分けながら、原腸胚期に起こる細胞分化の方向を制御しているものと思われる。



発行人：関西学院大学理工学部長
 関西学院大学理工学部産学連絡研究会代表 尾崎 幸洋
編集：関西学院大学理工学部広報委員会
URL：<http://sci-tech.ksc.kwansei.ac.jp/>