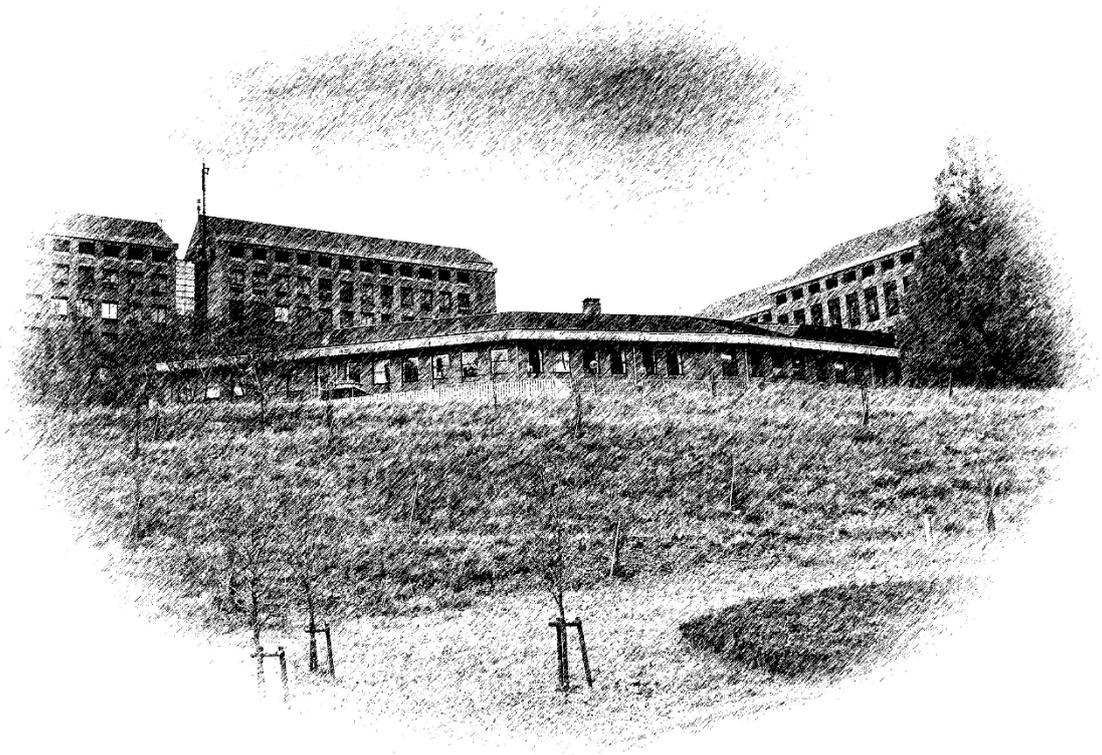


兵庫県立大学理学部

低温センターだより

第 10 号



2017 年 12 月

目次

| | |
|---|----|
| 1. あいさつ(巻頭言) | |
| 低温センター長 水戸 毅 | 1 |
| 2. 寄稿(研究ノート) | |
| ・ CeAgSb ₂ における横磁場誘起量子相転移現象の研究 | |
| 川崎郁斗 | 3 |
| ・ 糖タンパク質の品質管理を担う F-box タンパク質 Fbs1 および相同タンパク質 FBG3 の構造-機能相関研究 | |
| 水島恒祐・西尾和也 | 9 |
| 3. 寒剤を用いた研究業績 | 22 |
| 理学部 | |
| ・ 電磁物性学 | 23 |
| ・ 電子物性学 | 25 |
| ・ 量子物性学 | 27 |
| ・ 光物性学 | 29 |
| ・ 機能性物質学Ⅱ | 32 |
| ・ 物質反応論Ⅱ | 35 |
| ・ 生体物質構造学Ⅱ | 38 |
| 4. 地域への貢献 | 42 |
| 5. 学外との連携 | 42 |
| 6. 寒剤利用状況 | 43 |
| 7. 平成 29 年に行なった点検修理 | 44 |
| 8. 低温センター関係行事 | 45 |
| 9. テクノから | 47 |
| 10. 編集後記 | 48 |

1. あいさつ(巻頭言)



低温センター長 水戸 毅

今年度より、低温センター長を仰せつかりました電磁物性学分野の水戸です。センターの運営を通して、研究、教育、また地域貢献に微力ながら努めて参りたいと思います。

まずは、最近の低温センター運営状況について少し書かせていただきます。今年と来年は、幾つかの大きな不安要素のために、低温センターにとっては何とか乗り越えなくてはならない年であると言えます。不安要素の一つというのは、ご存知の通り、12年間低温センター専任の助教としてセンター運営に尽くしてくださった小山先生が昨年12月末にご退職されましたが、そのポストが本学の人員削減計画のために補充を行なえないところにあります。一方で、センターの設備は各所で老朽化が進んでおり、装置の状況を統括して把握する専任のスタッフ無しでは、センターの安定的運営は難しい状況にあります。この窮地は、上田先生（電磁物性学分野）に一時的にセンター運営を兼任していただくことで回避しております。幸い、1月からこの12月までのほぼ1年間に、液体ヘリウムの供給停止に追い込まれるような重大なトラブルは発生しておらず、センターの安定運営のためにご尽力いただいている上田先生には、センターを管理する立場としても1ユーザーとしても大変感謝しております。

もう一つは、事務嘱託員として、平成20年度から低温センターの運営を支えてくださった高岸さんが、今年度末をもってご退職されることです。ヘリウムの液化とユーザーへの汲み出し作業に加えて、装置の管理と点検、センターの事務的業務、さらにはキャンパス内の清掃さえもこなしてくださった高岸さんの存在無くしては、これまでの安定したセンター運営はなかったでしょう。高岸さんのこれまでのご尽力に感謝の意を表することはもちろんですが、低温センターについて熟知されたお二人が続けて本学を去られることに、正直なところ不安を覚える次第です。

さて、今後のセンター運営についてですが、まず新たな事務嘱託員の方を、新年度着任の予定で募集する予定です。しかし、昨今の人材難の状況下で適任者が見つかるかどうかは蓋を開けてみなくてはわかりません。また、適任の方に巡り会えたとしても、低温センターの業務に慣れるまでに時間がかかるでしょうから、ユーザーの皆様にはしばらくの間ご不便をおかけすることになるかもしれません。何卒、ご協力の程、よろしくお願いいたします。上田先生にはもうしばらくの間、兼任を継続していただく予定です。

もう少しだけ先の将来を見据えますと、老朽化した設備の更新問題も含め、センターの新しい在り方を検討する必要があります。そこで、センターの存在を学外の方々にも知っていただき、新規ユーザーを拡大する目的で、今年度は兵庫県立大学等主催の産学連携事業である「知の交流シンポジウム 2017」(H29年9月19日、神戸商工会議所会館)や「マッチングイン姫路 2017」(H29年11月17日、姫路工学キャンパス)に、低温センターとして出展(ポスター発表)しました。初めは、企業の方々と連携できる共通項があるのかどうか不安交じりの参加でしたが、実際には幾つもの企業様から具体的で、しかも低温センターだからこそご協力ができるような事案についてご相談を受けました。中には実際に来学して低温下での製品検査を既に行なわれた方もおられます。低温というキーワードではあっても、これまで思いもつかなかった分野に地域との協力関係を築く可能性があることを知り、非常に新鮮であったのと同時に、今後もこうした活動は続けていくべきであると強く思いました。

その他、学内教育はもちろんですが、地域の高校生による大学訪問やオープンキャンパス等にも低温センターは積極的に参加しています。今年で4回目となる近隣高校の学生さんを対象にした科学講座では、液体ヘリウムを使って固体酸素を作る実験を行いました。引率の先生方からも大学ならではの実験が体験できたと高評価を得ました。こうしたアウトリーチ活動の詳細については4.地域への貢献(43頁)をご覧ください。

これからも、センターの通常運営をより安定して継続できる環境を整えることに加え、地域と連携のとれた発展的継承を目標に努めて参りたいと思いますので、皆様からも引き続きご支援を賜りますよう、よろしくお願いいたします。

平成 29 年 12 月 26 日

2. 寄稿（研究ノート）

物質理学研究科 物質機能解析学部門
電子物性学分野
助教 川崎郁斗

CeAgSb₂における横磁場誘起量子相転移現象の研究

私の所属する研究室では、希土類及びアクチナイド元素を含む f 電子系化合物を主な対象とし、それらの物質が示す様々な磁気秩序、量子臨界現象、非 BCS 型超伝導等の物性の本質を理解することを目的とし、極低温下における物性測定を行っている。

本稿では筆者が現在、学生と共同で進めている近藤強磁性体 CeAgSb₂ が示す横磁場誘起量子相転移現象の研究について紹介する。量子相転移は絶対零度において量子的な揺らぎによって引き起こされるため、熱的な揺らぎによって発現する通常の古典的相転移と本質的に異なる性質を持つと考えられている。希土類及びアクチナイド元素を含む f 電子系化合物はその磁気秩序エネルギーが比較的小さいため(多くの場合 10 K のオーダー)、磁場、圧力、元素置換等の摂動を加えることで、容易にその磁気秩序状態を大きく変化させることができる。そのため、 f 電子系化合物は磁氣的な量子相転移現象を研究する上では、最適な物質群であると言える。実際、磁氣的な量子相転移点（量子臨界点）を示す多くの f 電子系化合物が報告されており、その量子臨界点近傍では量子揺らぎに起因する非 BCS 型超伝導、非フェルミ液体異常等の興味深い物性が観測されている [1-3]。量子臨界点近傍の磁気揺らぎの詳細、及びそこで観測される上記の異常物性の起源を解明することは、物性物理学における重要な課題の 1 つになっていて、長い間、精力的な研究が展開されている。

近藤強磁性体 CeAgSb₂ は ZrCuSi₂ 型の正方晶の結晶構造を持ち、局在的な f 電子に由来する強磁性秩序 ($T_c = 9.6$ K) を示すことが報告されており、強磁性相では磁気モーメントは c 軸方向を向いている [4]。局在的な f 電子に対しては、その軌道角運動量とスピンの自由度を合成した全角運動量 J が良い量子数となることが知られている。中性子散乱実験や極低温下における各種マクロ物性測定による研究から、この系の f 電子の基底状態は量子化軸を c 軸方向に取った J 多重項の表記で $|\Gamma_6\rangle = |\pm 1/2\rangle$ であることが分かっている。強磁性秩序はこの 2 重縮退した状態が、磁氣的相互作用によって分裂することによって起こり、そこでの f 電子の状態は $|\pm 1/2\rangle$ のどちらかである。次にこの強磁性的基底状態に c 軸に垂

直な横磁場を印加した状況を考えてみる. 簡単のため, 結晶場準位の励起状態等を見捨て, $|\Gamma_6\rangle = |\pm 1/2\rangle$ の状態のみを考え, さらに横磁場に大きい極限を考えると, 磁気的エネルギーを下げるために f 電子の磁気モーメントを横磁場方向に向けた $1/\sqrt{2}(|+1/2\rangle + |-1/2\rangle)$ という状態が実現する. この状態の J_z の期待値 $\langle J_z \rangle$ がゼロであることから, 絶対零度において横磁場を印加することで $\langle J_z \rangle$ が徐々に減少し, ある臨界磁場 H_c において $\langle J_z \rangle$ が有限の値からゼロになることが予想される. この臨界磁場が

この系の量子相転移点であり, その前後では z 方向の対称性が変化しており, 転移が2次的であれば, その近傍で量子揺らぎの発達が期待される. これがこの系で期待される量子臨界現象の単純化した説明である. 実際に過去に実施された磁化測定の結果によると [5], 強磁性秩序温度 T_c は横磁場の印加によって減少し, 2.7 T 程度の横磁場を印加することで $T_c \rightarrow 0$ K となることが報告されている (図 1). ただ, 実験的な観点から言うと, 横磁場を印加した状態でこの系の強磁性秩序に由来する臨界現象を観測することは, 横磁場を印加した状態でそれと直交する方向の磁化・磁化率測定を行なう必要があるため, 容易ではない. そのため, 横磁場下における T_c 近傍の臨界現象についての研究は全くなされていない状況にあった. 本研究では以下に説明する実験装置 MPMS 及び PPMS を用いて, 様々な工夫を施しながら横磁場下における臨界現象の研究を行っている.

まず, MPMS を用いた実験結果から紹介する. まず, 装置についての簡単な説明を行いたい. MPMS (Magnetic Property Measurement System) はカンタムデザイン社製の磁化測定装置であり, 液体ヘリウムで超伝導磁石と SQUID 素子を冷却

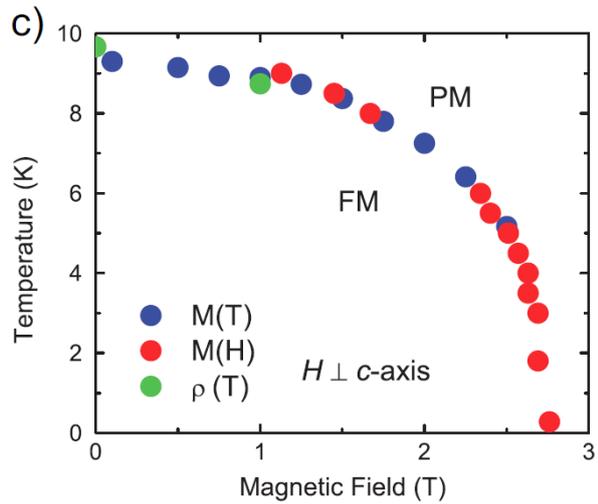


図 1: 磁化及び電気抵抗測定から得られた, T_c の横磁場依存性 [5].

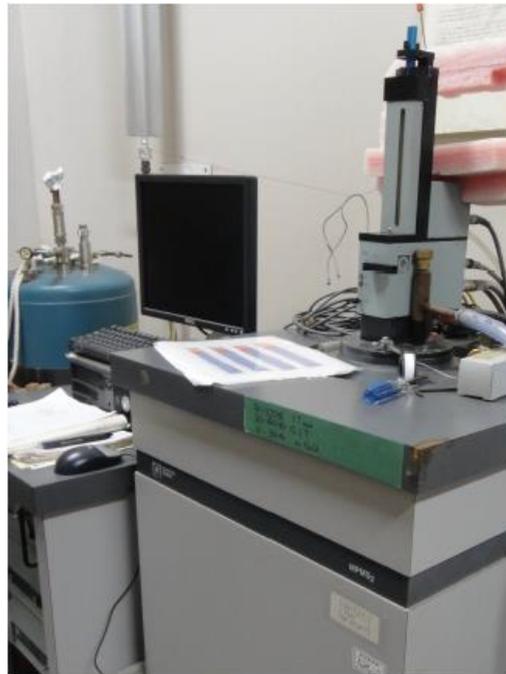


図 2: 研究室の MPMS の外観.

し、それらを用いることによって、高感度で磁場中の磁化測定を行なうことができる。試料が置かれている空間はそのまわりを流れる液体ヘリウムから蒸発してくる低温のヘリウムガスの流量、及びヒーター値をコントロールすることで、2 K から室温の範囲で自由にその温度を変化させることができる。図 2 には私の所属する電子物性学分野の研究室に設置されている MPMS の写真を示す。我々の研究室では MPMS を通常の磁化測定に用いるだけではなく、電気抵抗、ホール効果、圧力効果の測定が実施できる各種プローブを自作することで、様々な物性測定が行えるようにしている。本研究においても CeAgSb_2 の横磁場下の臨界現象を調べるためには、上で述べたように横磁場を印加した状態でそれと直交する方向の磁化・磁化率を測定する必要があるため、通常の MPMS の磁化測定では対応できない。そこで、先端に交流磁化率測定用のコイルが横向きにセットされた自作プローブを作製し(図 3)、試料の c 軸をその交流磁化率測定用のコイルの軸方向に揃える形でセットし、MPMS にインサートし実験を行なった。この状態で MPMS の超伝導マグネットで磁場を印加すると、 c 軸に直交する横磁場が印加されることになる。この実験で注意すべきことは印加する横磁場を c 軸と完全に直交させることである。印加磁場が c 軸と直交していない場合は、 c 軸方向にも磁場が印加されることとなり、その磁場は強磁性転移に伴う、臨界現象を著しく弱める。図 3 に示したプローブの先端部分にはビスがあり、それを緩めることがコイルの角度を微調整できるようになっている。この調整を繰り返し、角度ズレを 0.2° 以下にした状態で測定を行なった。さらに、それでも残ってしまう僅かな c 軸方向の磁場成分については、交流磁化率測定用のコイルに直流電流を重ねて印加してキャンセレーション用の磁場を発生させ

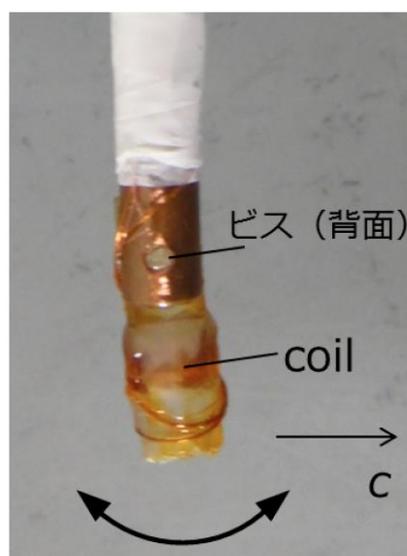


図 3: 横磁場実験用に自作したプローブの先端部分. 少し見にくいですが、交流磁化率測定用の coil が横向きにセットされており、試料はその内部にマウントした。

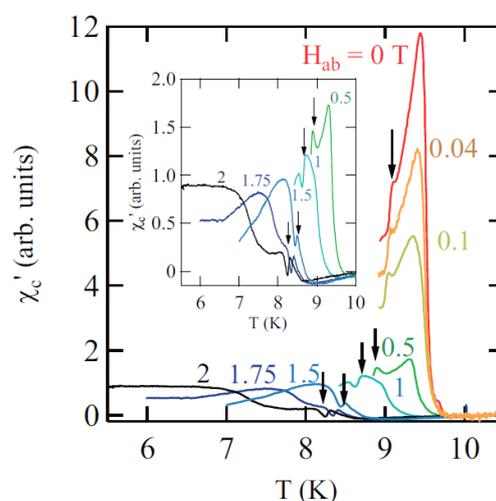


図 4: 横磁場 H_{ab} 下における c 軸方向の磁化率の温度依存性.

ることのできる回路を作製することで対応した. 図 4 には横磁場下で測定した c 軸方向の磁化率の温度依存性を示す. 黒の矢印で示した箇所の異常は, 交流磁化率測定用のコイルに用いた NbTi の超伝導線の超伝導転移であり, 試料に由来するものではない. 1 T 以上の横磁場印加で T_c が急激に抑制されていく振る舞いが観測された. T_c での磁化率の大きさは, 横磁場の印加に伴って 0.5 T 程度までは急激に抑制され, その後も徐々に小さくなる振る舞いが観測されたが, 図 4 の inset に示したように, 高磁場領域においても, シャープなピークが T_c において観測されており, T_c における転移が横磁場を印加した状態でも 2 次相転移のままであることを示唆している. 図 5 に低温で温度を固定した状態での c 軸方向の帯磁率の横磁場依存性を調べた結果を示した. 最低温の 2 K のデータでは臨界磁場 2.7 T 近傍で c 軸方向の磁化率が発散的上昇を示す振る舞いが観測されており, この系が横磁場による量子相転移を示し, その転移点近傍では量子揺らぎに起因する臨界現象が観測されることをあきらかにすることができた.

繰り込み群の議論によると, 臨界点近傍における磁化や磁化率の振る舞いは温度, 磁場等の制御パラメータのべき関数で記述され (例えば温度変化による強磁性転移の場合は, $M \propto (T_c - T)^\beta$, 絶対零度における磁場誘起の量子相転移点の場合は $M \propto (H_c - H)^\beta$), そこに現れる臨界係数によって特徴づけられる. 我々は, まず横磁場を印加していない状

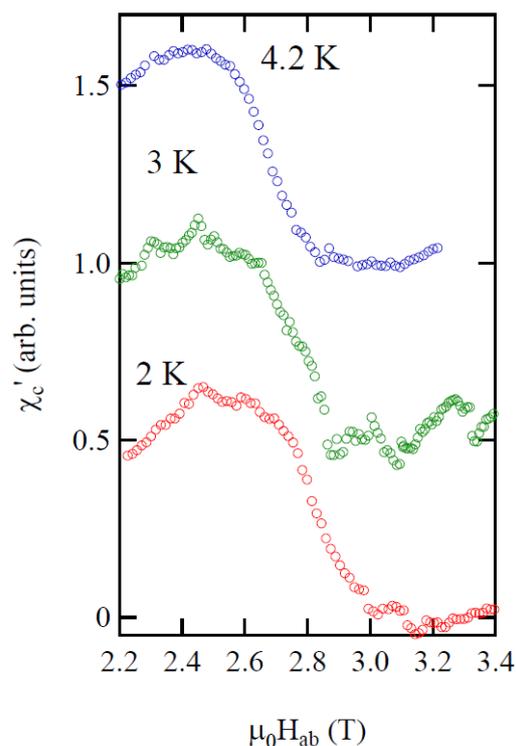


図 5: c 軸方向の磁化率の横磁場依存

性を調べた結果を示した. 最低温の 2 K のデータでは臨界磁場 2.7 T 近傍で c 軸方向の磁化率が発散的上昇を示す振る舞いが観測されており, この系が横磁場による量子相転移を示し, その転移点近傍では量子揺らぎに起因する臨界現象が観測されることをあきらかにすることができた.

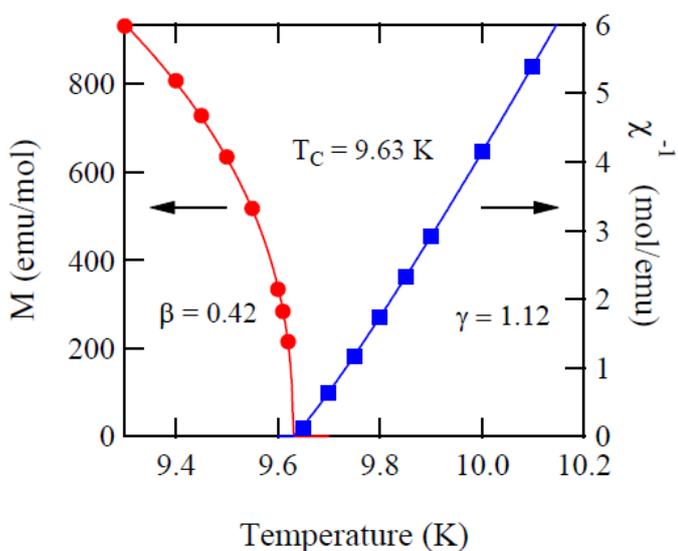


図 6: T_c 近傍の磁化及び逆磁化率の温度依存性, 実線は $M \propto (T_c - T)^\beta$ 及び $\chi \propto (T - T_c)^{-\gamma}$ の関数によるフィッティング結果.

態における，温度変化による古典的な強磁性転移点における臨界係数を求めるために，MPMS による詳細な磁化測定を実施した．詳細な解析のプロセスはここでは割愛するとして，最終的な結果を図 6 に示す． T_c 以上の磁化率の温度変化が $\chi \propto (T - T_c)^\gamma$ という関数形， T_c 以下での磁化の振る舞いは $M \propto (T_c - T)^\beta$ という関数形でよくフィットすることができ，そこからは臨界係数は $\beta = 0.42$ ， $\gamma = 1.12$ と求めた．得られた臨界係数を 3D Ising model, 3D Heisenberg model 等の理論モデルの係数と比較したが，整合する理論モデルは見つからなかった．

次の展開として極低温の量子相転移点における臨界係数を同様に求め，それを上記の温度変化による強磁性転移点の臨界係数と比較することに興味もたれるが，例えば臨界係数 β を求めるためには，横磁場を印加した状態でそれと直交する方向の磁化を精度よく評価する必要があるため，やはり容易ではない．筆者は横磁場誘起の量子相転移点における β の評価が磁気トルク測定で可能なのではないかと考え，PPMS をよる測定を試みている最中である．一般に，磁気トルクは $\tau = m \times H$ と定義され，磁気モーメントと印加磁場の外積の形で与えられる．よって印加磁場の方向を c 軸と垂直になるように調整すれば，横磁場を印加した状態での c 軸方向の磁化の大きさが評価可能になるというのが，この実験の基本的なアイデアである．結果を紹介する前に，本研究で使った PPMS について簡単に紹介したい．PPMS (Physical Properties Measurement System) は MPMS と同様にカンタムデザイン社の製品であり，その名の通り，多種多様な物理量の測定ができる装置であり，量子物性学分野の研究室に設置されている．現時点では電気抵抗，比熱，磁気トルクの測定を行なうことができる．試料温度は 1.8 K から室温までの範囲で制



図 7: PPMS の外観

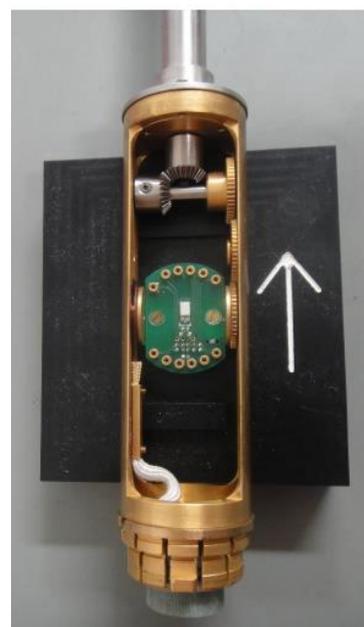


図 8: 角度回転機構が搭載されたプローブの先端部分

御することができ、磁場は7 Tまで印加することができる。図7にPPMSの外観を示す。この装置には角度回転機構が搭載されたプローブが附属しており(図8),それをステッピングモーターで制御することによって、各物理量の磁場に対する角度依存性を測定することもできる。図9に4.5 Kで測定した磁気トルク測定の結果を示す。このグラフの横軸が磁場の角度を表しており、 $\theta=0$ は印加磁場が c 軸に垂直になる角度に対応し、測定は角度を正の値から減少させながら行なった。この温度における臨界磁場はおよそ2.6 T程度であり、それ以下の磁場では θ を正の値から減少させ

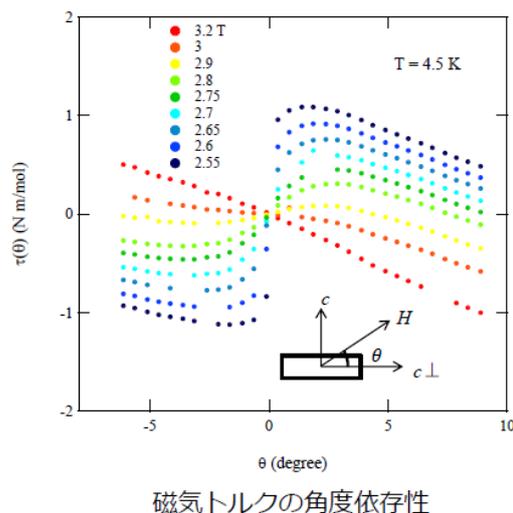


図9: 4.5 Kにおける磁気トルク測定の結果

ていったときに、 $\theta=0$ において有限の大きさのトルクが残り、それが磁場の減少とともに発達する振る舞いが見て取れる。これは臨界磁場以下において、 c 軸方向の強磁性モーメントが発達していることを示しており、 $\theta=0$ におけるトルクの大きさから、原理的には c 軸方向の磁化の大きさを導出することができる。しかしながら、反磁場補正等の細かい部分で、もう少し検討すべき課題がいくつか残っており、現時点では β の精密な評価はできていない状況にある。現在は、実験を繰り返し、より絶対零度に近い温度領域で横磁場誘起の強磁性相転移の臨界係数を高精度に導出することを試みている最中である。

本稿ではMPMSおよびPPMSによるCeAgSb₂における横磁場誘起量子相転移現象の研究について紹介したが、本研究に限らず f 電子系化合物の物性研究には極低温環境が不可欠であり、低温センターから供給される液体窒素・液体ヘリウムを利用できるからこそ日々の研究活動が行なえている状況にある。この場を借りて感謝したい。

参考文献

1. G. R. Stewart, Rev. Mod. Phys. **73**, 797 (2001).
2. G. R. Stewart, Rev. Mod. Phys. **78**, 743 (2006).
3. C. Pfleiderer, Rev. Mod. Phys. **81**, 1551 (2009).
4. S. Araki, N. Metoki, A. Galatanu, E. Yamamoto, A. Thamizhavel, Y. Onuki, Phys. Rev. B **68**, 024408 (2003).
5. P. Logg, Z. Feng, T. Ebihara, Y. Zou, S. Friedemann, P. Alireza, S. Goh, F. M. Grosche, Phys. Status Solidi B **250**, 515 (2013).

研究ノート

生命科学研究科 生体物質構造解析学部門
構造細胞生理学
教授 水島恒祐
特任講師 西尾和也

糖タンパク質の品質管理を担う F-box タンパク質

Fbs1 および相同タンパク質 FBG3 の構造-機能相関研究

1. はじめに

体は真核細胞に存在するオルガネラの一つであり、分泌タンパク質や膜タンパク質の生合成の中心を担っている。小胞体表面上には多くのリボソームが存在し、mRNA に記録されたアミノ酸配列情報を翻訳してポリペプチド鎖を合成している。ポリペプチド鎖は合成と平行して順次小胞体内へと輸送される。多くの場合、この時にポリペプチドに糖鎖が付加され、その後正しく折り畳まれる事で、機能的なタンパク質となる。タンパク質は特定の立体構造をとる事で機能を発揮するため、折り畳み異常(ミスフォールド)が生じるとタンパク質は変性・機能不全を起こし、これが蓄積されると細胞にとって非常に有害である。そのため、小胞体内ではタンパク質の厳密な品質管理機構が備わっている。ミスフォールドタンパク質は、様々な分子シャペロンによって正しい折り畳みへの介助がなされ、付加された糖鎖はフォールディング状態の判定に用いられる。更に、ミスフォールドタンパク質を小胞体内部から取り除き細胞質へと逆行輸送した後、ユビキチン-プロテアソーム系(UPS)¹⁾で分解する経路も存在し、これは小胞体関連分解(ERAD)²⁾と呼ばれている(図 1)。ERAD の破綻は、変性タンパク質の細胞内外での蓄積を生じ、結果として細胞は死に至る。このようにして生じる病気を「タンパク質ミスフォールディング病」と呼び、アルツハイマーやパーキンソン病、筋萎縮性側索硬化症など神経変性疾患が含まれる。特に、日本を含む先進国における高齢化社会の進展に伴い、加齢との高い相関が知られる神経変性疾患の患者数が増え続けている。そのため、ERAD に対する基礎研究ならびに疾病治療への応用に対する取組みの重要性が増大している。そこで我々は、ERAD における UPS の基質認識機構を司る E3 リガーゼである SCF^{Fbs1} に注目し、変性糖タンパク質の認識機構について立体構造を基に明らかにすると共に、そのホモログである FBG3 の構造解析結果と比較検討する事で、機能発現の構造的基盤を明らかにする事を試みた。

i) ERAD におけるユビキチン-プロテアソーム系

UPS は小胞体から細胞質へ逆行輸送された標的であるミスフォールドタンパク質を認識し、ユビキチン(Ub)を分解の目印として付加する事で、タンパク質分解酵素複合体プロテアソームによる分解へと導く。Ub の標的への付加は、Ub 活性化酵素(E1), Ub 結合酵素(E2)および Ub リガーゼ(E3) による一連の ATP 依存的反応により行われる。また、E3 は標的認識の役割も担っているため、同一の E3 上に Ub と標的タンパク質が結合する事で空間的に適切な配置がなされ、標的の Ub 化を正確に行なう。E3 には HECT 型, U ボックス型, RING 型および SCF^{F-box} 複合体型³⁾が知られており、これらが細胞内で品質管理ユビキチンリガーゼとして働いている。

ii) SCF^{Fbs1} による変性糖タンパク質のユビキチン化

細胞質へと逆行輸送された変性糖タンパク質は、SCF^{Fbs1} によって認識され、ポリ Ub 化される。SCF は、Cullin を足場として Rbx1 の RING モチーフに E2 が結合し、Rbx1 の反対側に Skp1 を介して標的認識サブユニットである F-box タンパク質(F-box)が結合したヘテロ複合体 E3 である(図 2)。動物や植物において数十~数百種類もの F-box が見出されており、この事が SCF の基質多様性を司っている。SCF は生物学的に重要な役割を担うと共に多様な基質認識機構に興味を持たれ、構造生物学的研究が進んでいる。Fbs1 は N 型糖鎖の一種、高マンノース型を認識する F-box である事が見出された事から⁴⁾、未変性と変性糖タンパク質の識別機構に興味を持たれた。そのため我々は、立体構造より基質識別機構を解明する為に、Fbs1 の構造解析を行なった。

iii) 共通の糖鎖認識部位を持つ Fbs タンパク質ファミリー

F-box は、C 末端側の基質結合ドメイン(SBD) と、Skp1 と相互作用する 42~48 残基からなる F-box モチーフを持つ、SCF の基質認識サブユニットである。F-box は SBD のタイプにより大きく 3 つのクラス、FBW (WD40 リピート)、FBL (ロイシンリッチリピート)、および FBX (それ以外のドメイン) に分けられる。Fbs1 は共通の保存された SBD を持つ FBX クラスの一つ、Fbs ファミリーに属する⁵⁾。このファミリーは、Fbs1, Fbs2, FBG3, Fbg4, および Fbg5 の少なくとも 5 つのタンパク質から構成され、互いのアミノ酸配列の相同性は 50%前後で、SBD にアミノ酸残基の保存された基質結合部位を有する。FBG3 は Fbs1 との相同性が約 52%、共通の基質結合残基を持つにも拘らず、糖鎖との結合が見られない。そのため、我々は Fbs1 と FBG3 の立体構造を比較する事で、Fbs1 の糖鎖認識機能発現の構造的基盤が明らかに出来ると考え、Fbs1 への変異導入による機能解析および FBG3 の構造解析を行なった。

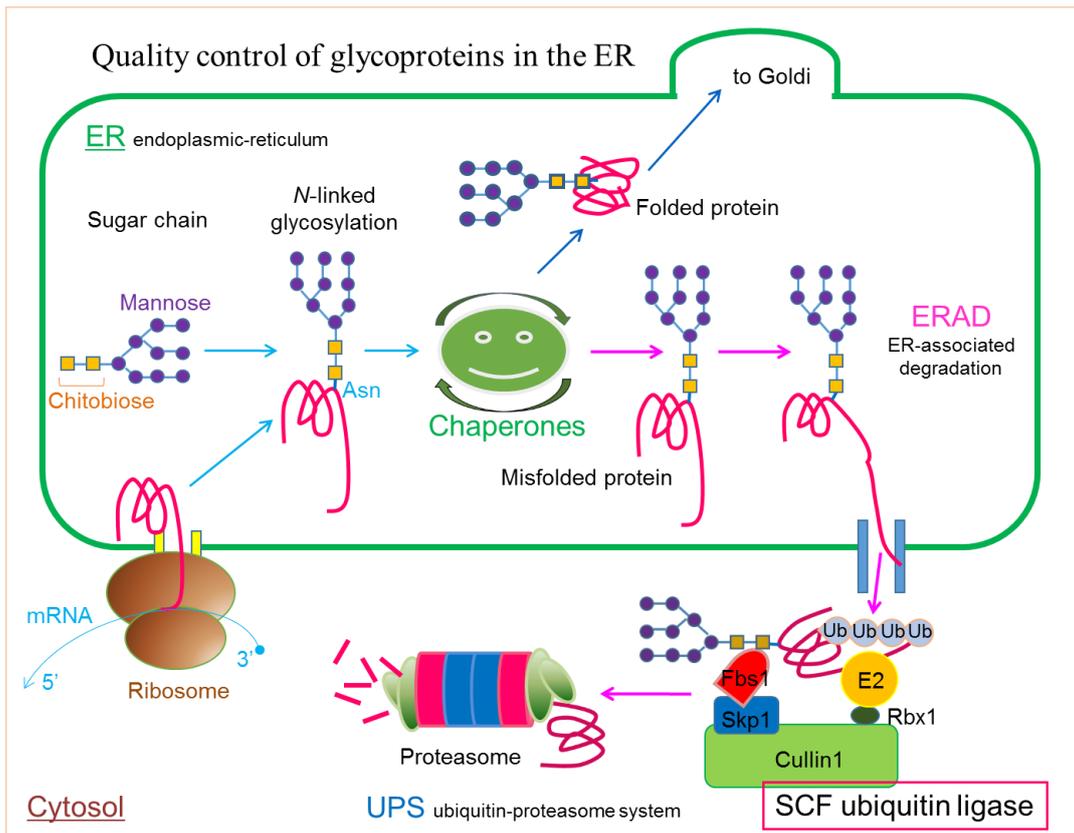
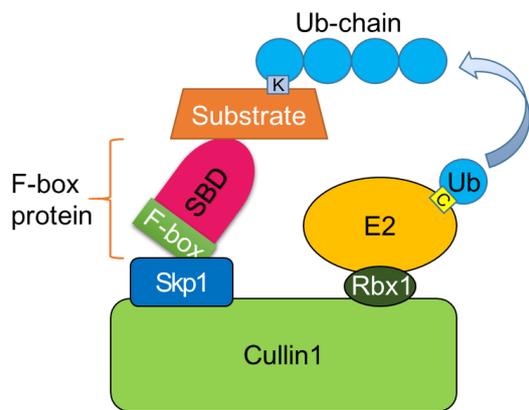


図 1. N 型糖鎖結合タンパク質の生合成と ERAD システムの概要



SCF^{F-box} ubiquitin ligase

図 2. Skp1-Cullin1-Rbx1-F-box (SCF^{F-box}) E3 リガーゼ複合体

2. Fbs1 および FBG3 の X 線結晶構造解析

SCF^{Fbs1} の基質認識サブユニット Fbs1 の構造研究では、Fbs1 基質結合ドメイン(SBD)単独、Fbs1-Skp1 複合体、SBD-キトビオース複合体、および SBD-糖タンパク質 RNaseB 複合体の立体構造が決定された^{6,7)}。Fbs1 は F-box モチーフを介して Skp1 と結合し、SBD は β サンドイッチ構造を形成していた(図 3)。SBD の端に位置する複数のループ領域には、ファミリーで保存されたアミノ酸残基 (F177, Y279, W280)より形成された疎水性領域があり、高マンノース型糖鎖の根元のキトビオース構造を認識して結合する事が示された(図 4)。通常、フォールディングした糖タンパク質では、糖鎖の根元はペプチド鎖によって覆われている為、Fbs1 はアクセス出来ない。そのため、Fbs1 の基質認識様式は、ERAD によって逆行輸送された変性糖タンパク質のみを認識する為に適した機構であると言える。また、Fbs1-Skp1、SBD-RNaseB の結晶構造と、以前に報告されていた Skp1-Cul1-Rbx⁸⁾、c-Cbl-UbcH7(E2)⁹⁾ より SCF^{Fbs1}-RNaseB モデルを構築した。モデルより E2 の活性部位システインと基質結合部位間の距離を計算したところ約 60Å あり、これは他の SCF と類似した値であった(図 5)。Skp1-Fbs1 の構造は 2 つの異なる結晶フォームより得られており、両者を比較した所、F-box モチーフと SBD 間のドメイン配置に僅かなズレ(約 3°の傾き)が見られた。モチーフとドメインは柔軟なリンカーで繋がれており、モデルに当てはめると基質と E2 間の距離は一定でなく、6Å 程度の差が生じた。即ち、SCF^{Fbs1} は ERAD において基質上の特定のリジン残基を狙うのではなく、非特異的に空間的幅を持って Ub 化を行なうと考えられる。アンフォールディングした糖タンパク質のリジン残基が特定の位置に存在するとは限らない事を考慮すれば、この柔軟さは SCF^{Fbs1} の機能発現に適したものと思われる。

FBG3 構造研究では Skp1-FBG3 複合体の立体構造を決定した¹⁰⁾。FBG3 も Fbs1 と同様に F-box モチーフを介して Skp1 と結合し、SBD の全体構造は β サンドイッチ構造をとり Fbs1 と非常に類似していた(図 6)。しかし、SBD の端に位置する複数のループ領域 (β 2- β 3, β 5- β 6, β 7- β 8, β 9- β 10 の 4 ループ) が Fbs1 とは異なるコンフォメーションを取っていた。特に基質結合部位を形成する保存されたアミノ酸残基 (Y130, Y234, W235) のうち 2 つが位置する β 9- β 10 ループのコンフォメーションの違いが糖鎖結合部位の形成に影響し、糖鎖認識に必要な立体構造が崩壊している事が明らかとなった(図 7)。これまでに生化学的実験より、FBG3 が Fbs1 のホモログであるにも拘らず糖鎖結合が検出されない事が知られていたが、立体構造からもその事が証明された。FBG3 の生理的な基質として、乳がん感受性遺伝子 1(BRCA1)¹¹⁾ や G タンパク質シグナル伝達の調節因子 2(RGS2)¹²⁾が報告されているが、両者とも糖タンパク質ではない。特に、RGS2 の分解では、FBG3 が損傷特異的 DNA 結合蛋白質 1(DDB1) を介して Cul4B と複合体を形成するという、新規機構が提案されている。このように FBG3 は分子進化や多機能性分子としての観点からも興味深い対象である。

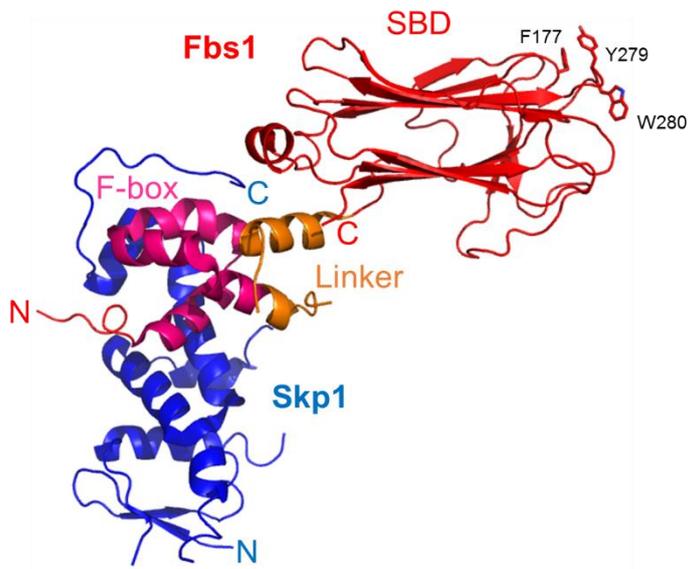


図 3. Fbs1-Skp1 複合体のリボンモデル^{6,7)}

Fbs1 の SBD, Linker 領域, F-box モチーフ, Skp1 をそれぞれ, 赤, オレンジ, マジェンタ, 青で色分け. 保存されたアミノ酸残基をスティック表示.

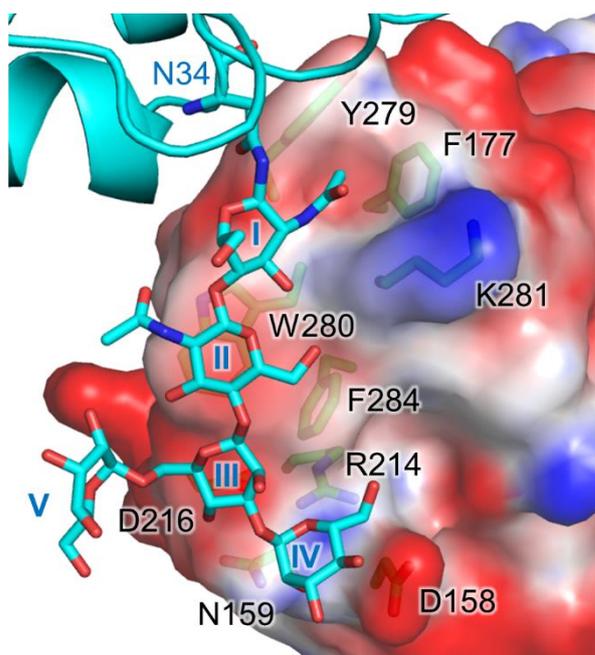


図 4. Fbs1 の SBD 上にある基質結合部位の糖鎖認識様式^{6,7)}

RNaseB(水色のリボンモデル)の N34 に付加された糖鎖をスティック表示(番号 I, II の部位がキトビオース). SBD の糖鎖との相互作用残基を緑のスティックで表示, 一文字表記し, 表面電荷を青(正電荷), 赤(負電荷)で表示している.

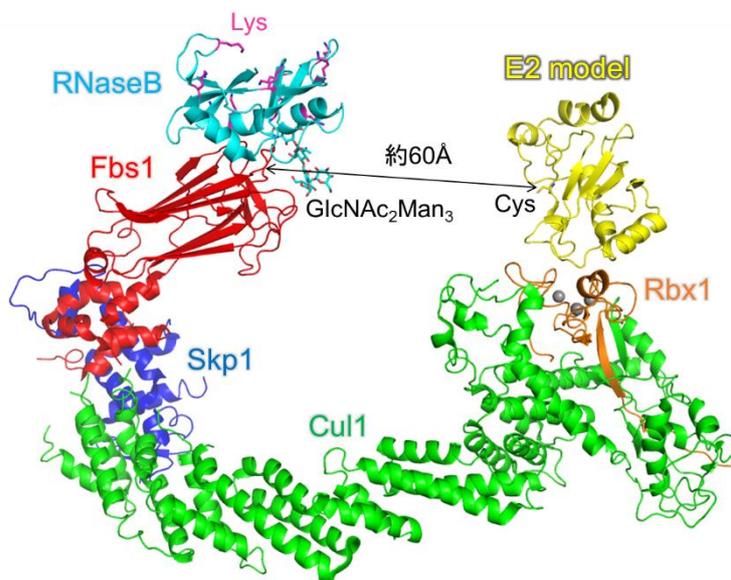


図 5. Fbs1-Skp1, SBD-RNaseB より構成した SCF^{Fbs1}-RNaseB モデル^{6,7)}
RNaseB に結合している糖鎖とリジン残基, E2 のシステイン残基をスティック表示.

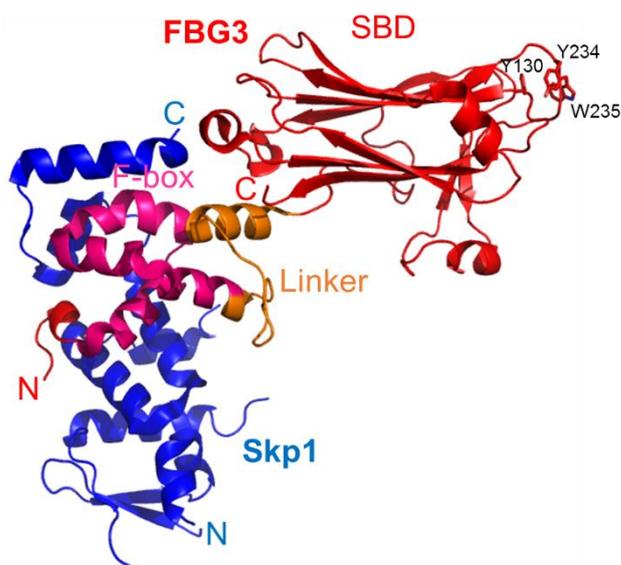


図 6. FBG31-Skp1 複合体のリボンモデル¹⁰⁾
FBG3 の SBD, Linker 領域, F-box モチーフ, Skp1 をそれぞれ, 赤, オレンジ, マゼンタ, 青で色分け. 保存されたアミノ酸残基をスティック表示.

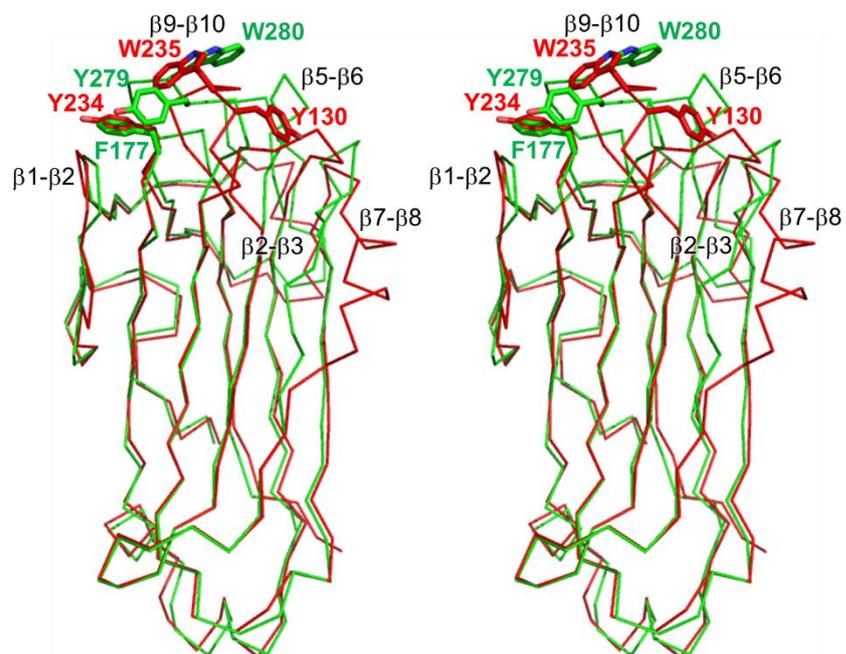


図 7. Fbs1(緑)および FBG3(赤)の SBD の重ね合わせステレオ図¹⁰⁾

糖鎖認識部位の保存されたアミノ酸残基を一文字表記およびスティック表示し、ベータストランドを繋ぐループ構造をラベルしている。

3. Fbs1, FBG3 基質結合ループの置換による機能解析

FBG3 構造解析の結果, Fbs1 の基質結合部位に相当する領域が, FBG3 では大きく構造が異なっており, 構造学的に糖鎖結合能を消失している事が明らかとなった. 基質結合部位形成に最も関連している $\beta 9$ - $\beta 10$ ループのコンフォメーションが, 基質結合部位の構造を規定していると予想し, Fbs1 の $\beta 9$ - $\beta 10$ ループを FBG3 の配列へ置換した変異体を作製し(図 8), RNaseB を用いた糖タンパク質結合能を, His-tag プルダウンアッセイにて解析した. $\beta 9$ - $\beta 10$ ループ置換変異体は FBG3 のアミノ酸配列に置換されているにも拘らず, 予想に反して糖鎖結合能を維持していた(図 9 上). 同様に他のループについても置換変異体を作製し結合アッセイを行なった所, 4つのループ全てを置換した変異体において糖鎖結合能がほぼ消失した. また $\beta 5$ - $\beta 6$ ループ置換変異体も大きく結合能を減少させた. 我々は, $\beta 5$ - $\beta 6$ ループが間接的に糖鎖結合部位のコンフォメーションに影響を与えていると予想し, 更に部位を絞り込む為, $\beta 5$ - $\beta 6$ ループ上の3箇所のアミノ酸を置換し解析した所, 215番目のトレオニンプロリンに置換した T215P 置換変異が最も結合能に影響を与える事が判明した(図 9 下).

我々は, これら結合アッセイの結果と, 各ループ間の水素結合ネットワークに基づき, 各ループ間相互作用の糖タンパク質結合能への影響を考察した. Fbs1 と FBG3 の $\beta 9$ - $\beta 10$ と $\beta 5$ - $\beta 6$ ループ間の水素結合数は, それぞれ1対と4対と大きく異なっている. そのため Fbs1 の $\beta 9$ - $\beta 10$ ループは, $\beta 5$ - $\beta 6$ ループの影響を受けることなくほぼ独立して糖鎖結合可能なコンフォメーションを形成していた. 対して, FBG3 の $\beta 9$ - $\beta 10$ ループは $\beta 5$ - $\beta 6$ ループとの密な相互作用を形成し, ループや Fbs1 において基質結合部位を形成するアミノ酸残基の一部が直接, $\beta 5$ - $\beta 6$ ループと相互作用し, $\beta 5$ - $\beta 6$ ループに引寄せられたコンフォメーションを形成していた(図 10 上・下). このように, $\beta 9$ - $\beta 10$ ループに隣接し影響を与えることが示された $\beta 5$ - $\beta 6$ ループのコンフォメーションもまた, 周囲のループとの相互作用により影響を受けていた. Fbs1 の $\beta 5$ - $\beta 6$ ループ上に位置する T215 残基は, 隣接する $\beta 2$ - $\beta 3$ ループと3対の水素結合を形成しており, $\beta 5$ - $\beta 6$ と $\beta 2$ - $\beta 3$ ループ間の相互作用を密にしている. 更に, $\beta 5$ - $\beta 6$ と $\beta 7$ - $\beta 8$ ループ間には1対の水素結合を形成している. これらの相互作用部位は, $\beta 5$ - $\beta 6$ ループの両端に位置しており, ループを左右へ引き伸ばした様なコンフォメーションの形成に寄与している. 対して, FBG3 の $\beta 5$ - $\beta 6$ ループ上の対応する残基 P168 は, $\beta 2$ - $\beta 3$ ループ間と水素結合を形成していない為, $\beta 5$ - $\beta 6$ ループは $\beta 2$ - $\beta 3$ ループから離れた状態をとる. また, FBG3 の $\beta 5$ - $\beta 6$ と $\beta 7$ - $\beta 8$ ループ間には, Fbs1 と同数の1対の水素結合が存在するが, その形成部位が異なっている. このように, $\beta 5$ - $\beta 6$ ループのコンフォメーションは周囲のループ間の相互作用に大きく影響を受けており, それが $\beta 9$ - $\beta 10$ ループの構造に影響する. その結果, Fbs1 と FBG3 間で基質結合部位の

コンフォメーションに大きな違いが生じていると考えられる。

我々は先の実験と逆に、FBG3の4つのループをFbs1の配列へ置換した変異体を作製し、同様に結合アッセイを行なった。β7-β8ループ置換、β2-β3とβ5-β6の2ループ置換、β2-β3とβ5-β6とβ7-β8の3ループ置換、および4つのループ全てを置換した変異体を用いて解析した所、3および4ループ置換変異体で糖タンパク質結合能が現れた¹⁰⁾。この結果は、先のFbs1のβ5-β6ループコンフォメーションがβ2-β3およびβ7-β8ループとの相互作用によって規定され、β9-β10ループを介して間接的に糖タンパク質結合能へ影響するという結果と矛盾しない。

我々は次に、Fbs1の4つのループ全てをFBG3へと置換した変異体の構造解析を試みた。残念ながら4ループ置換変異体の結晶を得る事は出来なかったが、4ループに変異部位を追加した変異体(loop-mutant 1)において構造を決定した(図10上・下)¹³⁾。また、両変異体とも、糖タンパク結合能は完全に消滅していることを確認した。loop-mutant 1の構造は、FBG3と異なったが、β9-β10とβ5-β6ループ間の水素結合数は3対であり、Fbs1と比べて多く観測された。そのため、β9-β10ループのコンフォメーションに影響を与え、基質結合部位のコンフォメーションを乱したことにより、FBG3と同様に糖鎖との結合能を消失していることが確認できた。

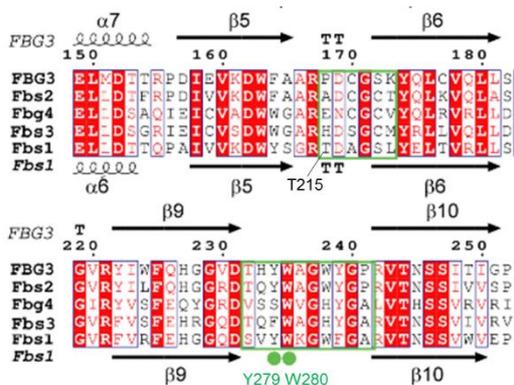


図 8. β5-β6 とβ9-β10 ループのアミノ酸配列の比較¹⁰⁾

ループ領域を緑枠、保存された基質結合残基の位置を緑円で示す。上段にFBG3、下段にFbs1の二次構造およびアミノ酸配列を表示。

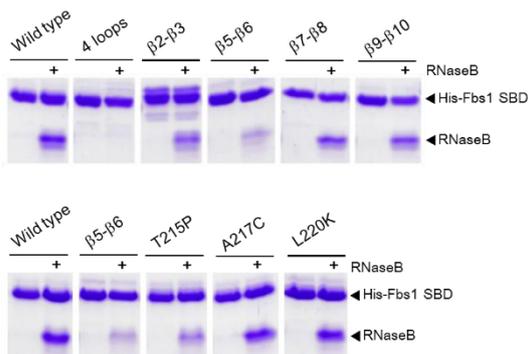


図 9. Fbs1にFBG3の配列を置換した変異体の糖タンパク質結合アッセイ¹⁰⁾

(上)ループ置換変異体の、(下)β5-β6ループ上のアミノ酸残基置換変異体のアッセイ結果。RNaseB由来のバンドの濃さにより、結合量を比較。

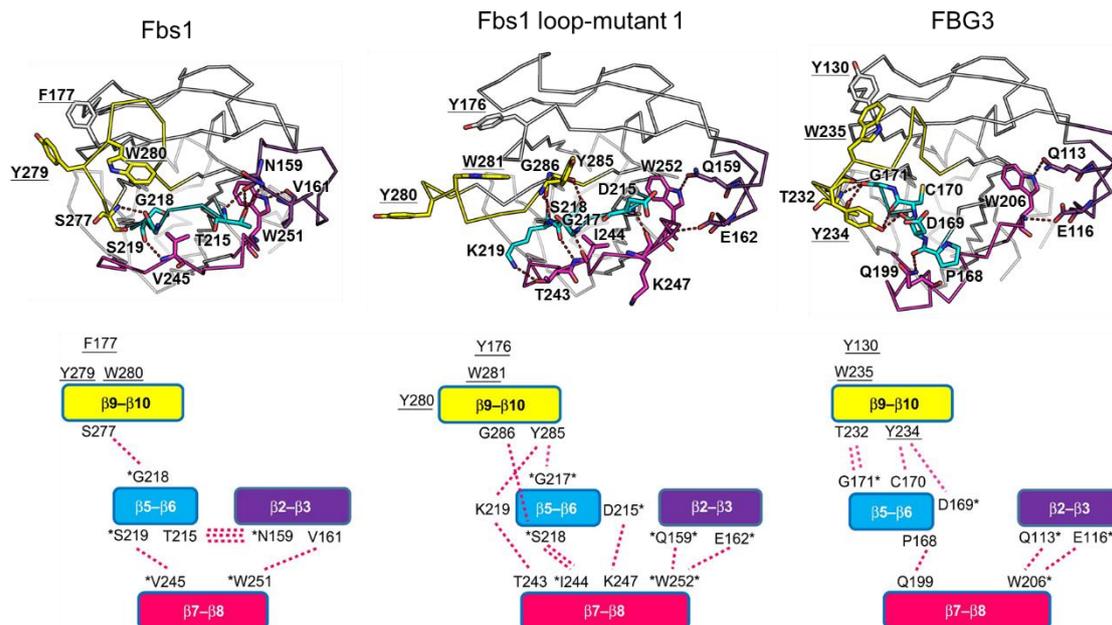


図 10. 各ループ間の水素結合ネットワーク¹³⁾

(上)Fbs1, Fbs1 loop-mutant 1, および FBG3 の SDB 構造. ループを色分けし, ループ間の水素結合を赤点線で, 結合形成残基をスティックで表示. 保存された基質結合残基をスティック表示すると共に下線を引いた.

(下) Fbs1, Fbs1 loop-mutant 1, および FBG3 の SDB のループ間水素結合ネットワーク模式図. 水素結合を赤点線で, 結合形成残基を一文字表記. 残基の*印は, それぞれ相同なアミノ酸残基(例; Fbs1/mutant/FBG3=W251/W252/W206, S219/S218/無し).

4. まとめ

Fbs1 の構造解析により，ERAD における変性糖タンパク質の認識機構を明らかにした．また，糖鎖結合能を持たないホモログタンパク質 FBG3 との構造比較，Fbs1 ⇔ FBG アミノ酸配列置換体を用いた機能解析により，糖鎖認識部位の構造形成への理解を深める事が出来た．

本研究を行なうに当たり，タンパク質結晶の回折データ測定は大型放射光施設 SPring-8 にて行なった．結晶は液体窒素温度で凍結処理を行い，放射光による損傷を低減する事で，一つの結晶から解析に必要な全データを収集する事が出来る．理学部低温センターから供給される液体窒素を利用する事で，事前に多くの結晶を凍結し準備出来たことから，測定を効率的に遂行出来た．本学におけるタンパク質の結晶構造解析において，低温センターは欠かせない施設であり，非常に利便性が良く，安心して利用できた．低温センターの管理，運営を行っている方々には大変感謝いたします．

5. 参考文献

1. Hershko A and Ciechanover A, *Annu Rev Biochem*, **1998**;67:425-79.
2. Ellgaard L, Molinari M, Helenius A, *Science*, **1999**;286(5446):1882-8.
3. Deshaies RJ, *Annu Rev Cell Dev Biol*, **1999**;15:435-67.
4. Yoshida Y, Chiba T, Tokunaga F, Kawasaki H, Iwai K, Suzuki T, Ito Y, Matsuoka K, Yoshida M, Tanaka K, Tai T, *Nature*, **2002**;418(6896):438-42.
5. Winston JT, Koepf DM, Zhu C, Elledge SJ, Harper JW, *Curr Biol*, **1999**;9(20):1180-2.
6. Mizushima T, Hirao T, Yoshida Y, Lee SJ, Chiba T, Iwai K, Yamaguchi Y, Kato K, Tsukihara T, Tanaka K, *Nat Struct Mol Biol*, **2004**;4(4):365-70.
7. Mizushima T, Yoshida Y, Kumanomidou T, Hasegawa Y, Suzuki A, Yamane T, Tanaka K, *Proc Natl Acad Sci U S A*, **2007**;104(14):5777-81.
8. Zheng N, Schulman BA, Song L, Miller JJ, Jeffrey PD, Wang P, Chu C, Koepf DM, Elledge SJ, Pagano M, Conaway RC, Conaway JW, Harper JW, Pavletich NP, *Nature*, **2002**;416(6882):703-9.
9. Zheng N, Wang P, Jeffrey PD, Pavletich NP, *Cell*, **2000**;102(4):533-9.
10. Kumanomidou T, Nishio K, Takagi K, Nakagawa T, Suzuki A, Yamane T, Tokunaga F, Iwai K, Murakami A, Yoshida Y, Tanaka K, Mizushima T, *PLoS One*, **2015**;10(10):e0140366
11. Lu Y, Li J, Cheng D, Parameswaran B, Zhang S, Jiang Z, Yew PR, Peng J, Ye Q, Hu Y, *J Biol Chem*, **2012**;287(49):41014-22
12. Sjögren B, Swaney S, Neubig RR, *PLoS One*, **2015**;10(5):e0123581
13. Nishio K, Yoshida Y, Tanaka K, Mizushima T, *Acta Crystallogr F Struct Biol Commun*, **2016**;72(Pt 8):619-26

3. 寒剤を用いた研究実績

2016 年度

国内外学会等

1. 江見直哉・西山功兵・小山岳秀・上田光一・水戸 毅・北川健太郎(東大)・N. Shitsevalova (Nat'l. Acad. Sci. Ukraine): 近藤半導体 SmB_6 の単結晶試料を用いた高圧下 NMR, 日本物理学会 2016 年秋季大会(金沢大), 2016
2. 森 弘希・江見直哉・水戸 毅・小山岳秀・上田光一・伊賀文俊(茨城大理)・小山内湧人(茨城大院理工)・平野 航(茨城大院理工): La 希釈系 $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{B}_6$ の NMR による研究, 日本物理学会 2016 年秋季大会(金沢大), 2016
3. 小山岳秀・梶田幸未・上田光一・水戸 毅・山田 瑛(首都大院理工)・東中隆二(首都大院理工)・青木勇二(首都大院理工)・松田達磨(首都大院理工): SmGa_2 における磁気構造の NMR 研究, 日本物理学会 2016 年秋季大会(金沢大), 2016
4. 江見直哉・西山功兵・小山岳秀・上田光一・水戸 毅・北川健太郎(東大)・N. Shitsevalova(Natl. Acad. Sci. Ukraine): 近藤半導体 SmB_6 の単結晶試料を用いた高圧下 NMR II, 日本物理学会第 72 回年次大会(大阪大), 2017
5. 森 弘希・江見直哉・板戸健太・小山岳秀・上田光一・水戸 毅・小山内湧人(茨城大院理工)・平野 航(茨城大院理工)・伊賀文俊(茨城大院理工, 茨城大理): La 希釈系 $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{B}_6$ の NMR による研究(II), 日本物理学会第 72 回年次大会(大阪大), 2017
6. 濱端良輔・江見直哉・中山大将・丸山丈博・三ツ森雄大・小山岳秀・上田光一・水戸毅・辻井直人(物材機構)・光田暁弘(九大院理): 希土類化合物 REPd_2Si_2 の RE 価数と $^{105}\text{Pd-NQR}$ 周波数の相関, 日本物理学会 2016 年秋季大会(金沢大), 2016
7. 濱端良輔・江見直哉・大嶋純平・小山岳秀・上田光一・水戸 毅・本山岳(島根大院総合理工): $^{29}\text{Si-NMR}$ 測定による URu_2Si_2 の局在遍歴クロスオーバー, 日本物理学会第 72 回年次大会(大阪大), 2017
8. 安藝将也(徳島大院工)・川崎 祐(徳島大院工)・岸本 豊(徳島大院工)・中村浩一(徳島大院工)・小山岳秀・水戸 毅・八島光晴(阪大院基礎工)・椋田秀和(阪大院基礎工)・小手川 恒(神戸大院理)・菅原 仁(神戸大院理): A15 型超伝導体 V_3Si の Si-NMR による研究, 日本物理学会第 72 回年次大会(大阪大), 2017

9. 上田光一・小山岳秀・水戸 毅・小原孝夫:CDW と超伝導を示す $\text{Lu}_5\text{Ir}_4\text{Si}_{10}$ の NMR による電子状態の研究 II, 日本物理学会 2016 年秋季大会(金沢大), 2016
10. 上田光一・小山岳秀・水戸 毅・小原孝夫:CDW と超伝導を示す $\text{Lu}_5\text{Ir}_4\text{Si}_{10}$ の NMR による電子状態の研究 III, 日本物理学会第 72 回年次大会(大阪大), 2017
11. 藤井拓斗・赤浜裕一・小山岳秀・上田光一・水戸 毅:黒リンの ^{31}P -NMR 測定を用いた半導体特性の微視的研究, 日本物理学会 2016 年秋季大会(金沢大), 2016
12. 藤井拓斗・赤浜裕一・小山岳秀・上田光一・水戸 毅:黒リンの半導体, 半金属状態における ^{31}P -NMR 測定, 日本物理学会第 72 回年次大会(大阪大), 2017

発表論文

1. T. Mito, N. Emi, T. Koyama, K. Ueda, N. Kawamura (JASRI/SPring-8), M. Mizumaki (JASRI/SPring-8), N. Ishimatsu (広大院理), F. Iga (茨城大理): Electronic states in the pressure-induced magnetically ordered phase in SmB_6 , J. Physics: Conference Series, **868**, 012008 1-4 (2017)
2. T. Koyama, F. Ueyama, T. Maruyama, K. Ueda, T. Mito, A. Mitsuda (九大院理), H. Wada (九大院理): NMR studies on EuNi_2Si_2 with trivalent Eu ion, J. Physics: Conference Series, **868** 012023 1-5 (2017)
3. S. Tsutsui (JASRI/SPring-8), K. Sugimoto (JASRI/SPring-8), R. Tsunoda (新潟大 自然), Y. Hirose (新潟大理), T. Mito, R. Settai (新潟大理), M. Mizumaki (JASRI/SPring-8): First-Order Structural Change Accompanied by Yb Valence Transition in YbInCu_4 , J. Phys. Soc. Jpn., **85**. 063602 1-4 (2016)
4. N. Emi, R. Hamabata, T. Koyama, K. Ueda, T. Mito, Y. Kohori (千葉大院理), Y. Matsumoto (名工大), Y. Haga (原子力機構先端研), E. Yamamoto (原子力機構先端研), Z. Fisk (原子力機構先端研, カリフォルニア大): NMR and NQR studies of URu_2Si_2 and isostructural nonmagnetic references, J. Physics: Conference Series, **868** 012014 1-5 (2017)

2016年度

国内外学会等

1. 川崎郁斗・佐近優美(茨城大)・横山淳(茨城大)・藤森伸一(原研)・山上浩志(京産大): 遍歴強磁性体 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{RuO}_3$ の光電子分による電子状態の研究, 日本物理学会秋季大会(金沢大), 2016
2. 黒田将司・青山輝慶・川崎郁斗・山口 明・住山昭彦・広瀬雄介(新潟大)・摂待力生(新潟大)・仲村 愛(琉球大)・辺土正人(琉球大)・仲間隆男(琉球大)・大貫惇睦(琉球大): 空間反転対称性のない超伝導体の示す異常な磁化, 日本物理学会第 72 回年次大会(大阪大), 2017
3. 川崎郁斗・小形慎吾・河合祥吾・山口 明・住山昭彦: CeAgSb_2 における横磁場誘起量子臨界現象, 日本物理学会第 72 回年次大会(大阪大), 2017
4. 田中博之・山口 明・本山 岳(島根大)・川崎郁斗・住山昭彦: 強磁性超伝導体 UGe_2 における超伝導特性のドメイン状態依存性, 日本物理学会第 72 回年次大会(大阪大), 2017
5. 田中博之・山口 明・本山 岳(島根大)・川崎郁斗・住山昭彦: 強磁性超伝導体 UGe_2 の保磁力の温度依存性, 日本物理学会第 72 回年次大会(大阪大), 2017
6. 山口 明: 兵庫県大での研究紹介: UGe_2 の磁気測定と超流動 He の放射光コンプト散乱実験, 第 8 回アルファ放射体実験室利用研究会(仙台), 2016

発表論文

1. J. Gouchi, A. Sumiyama, A. Yamaguchi, G. Motoyama (島根大), N. Kimura (東北大), E. Yamamoto (原研), Y. Haga (原研), Y. Ōnuki (琉球大): Unusual pressure evolution of the Meissner and Josephson effects in the heavy-fermion superconductor UPt_3 , *Physical Review B* **93**, 174514 (2016)
2. H. Tanaka, A. Yamaguchi, A. Koizumi, A. Sumiyama, M. Itou(JSARI), Y. Sakurai (JASRI): Cryogenic system for X-ray Compton scattering measurements of superfluid helium below 2 K, *Nucl. Instrum. Meth. A* **861**, 23-27 (2017)
3. I. Kawasaki, Y. Sakon (茨城大), S.-I. Fujimori (原研), H. Yamagami (原研), M. Yokoyama (茨城大): Correlation effect in $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{RuO}_3$ studied by soft x-ray photoemission spectroscopy, *Phys. Rev. B* **94**, 174427 (2016)

4. S. Yoneyama (首都大), T. Kodama (首都大), K. Kikuchi (首都大), T. Fujisawa, A. Yamaguchi, A. Sumiyama, Y. Shuku (名大), S. Aoyagi (名市大), W. Fujita (名市大): Deuterium Substitution Effects on the Structural and Magnetic Phase Transitions of a Hydrogen-Bonded Coordination Polymer, Bis(glycolato)copper(II), Dalton Trans. **45**, 16774-16778 (2016)

2016 年度

国内外学会等

1. 土屋 優・池田修悟・小林寿夫・平尾直久(JASRI)・今田沙織(JASRI)・大石泰生(JASRI)・亀卦川卓美(KEK-PF)・岸本俊二(KEK-PF)・上床美也(東大)・長崎尚子(東大)・王 柏森: $K_xFe_{2-y}S_2$ の圧力誘起相転移の研究 II, 日本物理学会 2016 年秋季大会(金沢大), 2016
2. 池田修悟・土屋 優・張 小威(KEK-PF)・岸本俊二(KEK-PF)・亀掛川卓美(KEK-PF)・小林寿夫: $EuFe_2As_2$ におけるセンタセンターシフトの圧力依存性, 日本物理学会 2016 年秋季大会(金沢大), 2016
3. 小林寿夫:放射光を用いた高圧力下核共鳴散乱法の現状と将来展望, 第 57 高圧討論会(筑波大), 2016
4. 南野良介・池田修悟・小林寿夫: Sn フラックス法による $Eu(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ の純良単結晶育成とその物性, 日本物理学会第 72 回年次大会(大阪大), 2017
5. 小林寿夫・大浦桃子・阪口友唯・池田修悟・増田 亮(京大)・瀬戸 誠(京大)・依田芳卓(JASRI)・鈴木慎太郎(東大)・久我健太郎(東大)・中辻 知(東大):価数揺動物質 $YbAlB_4$ の磁場中 ^{174}Yb 放射光メスバウアー分光法による研究, 日本物理学会 2016 年秋季大会(金沢大), 2016
6. 大浦桃子・池田修悟・増田 亮(京大)・小林康浩(京大)・瀬戸 誠(京大)・依田芳卓(JASRI)・平尾直久(JASRI)・河口沙織(JASRI)・大石泰生(JASRI)・鈴木慎太郎(東大)・久我健太郎(東大)・中辻 知(東大)・小林寿夫:重い電子系化合物 - $YbAlB_4$ の低温における圧力・磁場下物性, 日本物理学会第 72 回年次大会(大阪大), 2017
7. 大浦桃子・永澤延元・池田修悟・下田愛子(京大)・和氣 剛(京大)・田畑吉計(京大)・中村裕之(京大)・小林寿夫: La 置換 M 型 Sr フェライトの ^{57}Fe メスバウアー分光法による研究, 第 40 回日本磁気学会学術講演会(金沢大), 2016
8. 永澤延元・大浦桃子・池田修悟・平岡 望(JASRI)・J.A. Alonso(マドリッド大)・M.J. Martinez-Lope(マドリッド大)・M.M. Abd-Elmeguid(ケルン大)・小林寿夫: X 線発光分光を用いた $YbNiO_3$ の Ni 価数の圧力依存性, 日本物理学会 2016 年秋季大会(金沢大), 2016

9. 永澤延元・池田修悟・河口沙織(JASRI)・平尾直久(JASRI)・大石泰生(JASRI)・平岡 望(JASRI)・J.A. Alonso (マドリッド大)・M.J. Martinez-Lope (マドリッド大)・M.M. Abd-Elmeguid (ケルン大)・小林寿夫: YbNiO₃における高圧下での Ni の電子状態と Ni 近傍の結晶構造, 日本物理学会第 72 回年次大会(大阪大), 2017
10. 池田修悟・本間佳哉(東北大)・花島隆泰(原研)・中尾朗子(原研)・鬼柳亮嗣(原研)・金子耕士(原研)・小林寿夫: 反強磁性 EuNiIn₄ の ¹⁵¹Eu メスバウアー分光測定, 日本物理学会第 72 回年次大会(大阪大), 2017
11. 小泉昭久・M. Guttler (ドレスデン大)・D. Vyalikh (ドレスデン大)・K. Kummer (ESRF)・C. Geibel (マックス・プランク)・久保康則(日大文理)・伊藤真義(JASRI)・櫻井吉晴{JASRI:コンプトン散乱二次元再構成実験による YbCo₂Si₂ の電子構造の研究, 日本物理学会 2016 年秋季大会(金沢大), 2016
12. 山口将志・武元亮頼・小泉昭久・天野 壮・橋本 智・堀 史説(大阪府大)・宮本修治: レーザー Compton 散乱ガンマ線ビームを用いた磁気 Compton 散乱測定, 第 13 回日本加速器学会年会(幕張メッセ), 2016

発表論文

1. Y. Tsuchiya, S. Ikeda, X.-W. Zhang (KEK-PF), S. Kishimoto (KEK-PF), T. Kikegawa (KEK-PF), N. Hirao (JASRI), S.I. Kawaguchi (JASRI), Y. Ohishi (JASRI), H. Kobayashi: Pressure-induced Phase Transition in K_xFe_{2-y}S₂, J. Phys. Soc. Jpn. **86**, 033705 1-4 (2017)

2016 年度

国内外学会等

1. 田中義人:シリコン半導体単結晶における高速光歪効果の観測, 第 37 回極限コヒーレント光科学セミナー(東大物性研究所/SPring-8), 2016
2. Ayato Kimura, Hiroyuki Ohsumi, Yusuke Kousaka, Takayuki Hasegawa, Yoshihito Tanaka: Observation of chirality domain in FeSi irradiated by optical vortex, The 6th Short-term Student Exchange Program, (Dong-A University, Korea), 2016
3. 永島麻紀・白石龍太郎・田中健太・吉田桃太郎・福山祥光・安田伸広・長谷川尊之・田中義人:放射光 X 線計測における半導体薄膜の近赤外透過スペクトル変化の測定, 第 30 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム(神戸芸術センター), 2017
4. 大隅寛幸・高阪勇輔・木村彩人・長谷川尊之・田中義人:円偏光変調法による反転比マッピング測定の高感度化, 第 30 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム(神戸芸術センター), 2017
5. 山道智博・稲田聡明・山崎高幸・難波俊雄・浅井祥仁・小林富雄・玉作賢治・田中義人・犬伏雄一・澤田 桂・矢橋牧名・石川哲也・高橋忠幸・渡辺 伸・佐藤悟朗: SPring-8/SACLA における光子光子散乱の探索, 日本物理学会 2016 年秋季大会(宮崎大), 2016
6. 大隅寛幸・高阪勇輔・田中義人・長谷川尊之・木村彩人:無機カイラル磁性体 $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ 中のカイラリティドメインの観察, 日本物理学会 2016 年秋季大会(金沢大), 2016
7. 白石龍太郎・上田忠彌・永島麻紀・木村彩人・長谷川尊之・石川 潔・大浦正樹・田中義人:シリコン単結晶における高速光歪効果の観測とその特性, 日本物理学会 2016 年秋季大会(金沢大), 2016
8. 田中義人:中空ファイバーによる放射光X線伝送法の開発, 兵庫県立大学 知の交流シンポジウム 2016(姫路商工会議所), 2016
9. 石川 潔, 濱田風沙:ガラス容器中の熱い Li 蒸気の光ポンピング, 日本物理学会 2016 年秋季大会(金沢大), 2016
10. 石川 潔:ガラス容器中の熱い Li 蒸気におけるスピン偏極の拡散, 日本物理学会 2017 年第 72 回年次大会(大阪大), 2017)

11. 黒田崇浩・関口直太・石川 潔・畠山 温: パラフィンコーティングを施したアルカリ金属蒸気セル内で生成されるガスの同定, 日本物理学会 2017 第 72 回年次大会(大阪大), 2017
12. T. Hasegawa: Ultrafast optical response originating from non-equilibrium carrier transport in GaAs multiple layer films, Lab. Seminer, (Konstanz University, Germany), 2016
13. Y. Okushima, T. Hasegawa, Y. Tanaka: Quantitative detection of terahertz electromagnetic wave originating from carrier transport in semiconductor submicron structures, The 6th Short-term Student Exchange Program, (Dong-A University, Korea), 2016
14. 奥島雄大・長谷川尊之・中山正昭・田中義人: GaAs エピタキシャル構造におけるテラヘルツ電磁波放射の励起光エネルギー依存性, 日本物理学会第 72 回年次大会(大阪大), 2017
15. 長谷川尊之: 半導体キャリア輸送の超高速レーザー分光, 多重極限物質科学研究センター・高度産業科学技術研究所合同研究会(兵庫県立大/CAST), 2016
16. 長谷川尊之・田中一生・名古屋 渉・佐藤井一: 導電性シリコンナノ粒子塗布膜のサブピコ秒光励起ダイナミクス, 日本物理学会第 72 回年次大会(大阪大), 2017
17. 名古屋 渉・田中一生・森木和也・尾崎神太郎・長谷川尊之・田中義人・田島裕之・佐藤井一: シリコンナノコロイドから作製した導電性シリコンナノ構造膜, 第 67 回コロイドおよび界面化学討論会(北海道教育大), 2016

発表論文

1. T. Inada, T. Yamazaki, T. Namba, S. Asai, T. Kobayashi, K. Tamasaku, Y. Tanaka, Y. Inubushi, K. Sawada, M. Yabashi, T. Ishikawa, A. Matsuo, K. Kawaguchi, K. Kindo, H. Nojiri: Search for two-photon interaction with axionlike particles using high-repetition pulsed magnets and synchrotron x rays, *Phys. Rev. Lett.*, **118**, 071803 (2017)
2. T. Yamaji, T. Inada, T. Yamazaki, T. Namba, S. Asai, T. Kobayashi, K. Tamasaku, Y. Tanaka, Y. Inubushi, K. Sawada, M. Yabashi, T. Ishikawa: An experiment of X-ray photon-photon elastic scattering with a Laue-case beam collider, *Phys. Lett.*, **B 763**, 454-457 (2016)
3. L.-P. Oloff, A. Chainani, M. Matsunami, K. Takahashi, T. Togashi, H. Osawa, K. Hanff, A. Quer, R. Matsushita, R. Shiraishi, M. Nagashima, A. Kimura, K. Matsuishi, M. Yabashi, Y. Tanaka, G. Rossi, T. Ishikawa, K. Rossnagel, M. Oura: Time-

- resolved HAXPES using a microfocused XFEL beam: From vacuum space-charge effects to intrinsic charge-carrier recombination dynamics, *Sci. Reports*, **6**, 35087 (2016)
4. Y. Tanaka, R. Matsushita, R. Shiraishi, T. Hasegawa, K. Ishikawa, K. Sawada, Y. Kohmura, I. Takahashi: X-Ray Beam Transfer between Hollow Fibers for Long-Distance Transport, *AIP Conf. Proc.*, 12th International Conference on Synchrotron Radiation Instrumentation (SRI2015), **1741**, 040029 (2016)
 5. A. Chainani, M. Oura, M. Matsunami, A. Ochiai, T. Takahashi, Y. Tanaka, K. Tamasaku, Y. Kohmura, T. Ishikawa: Electronic structure of LaTe and CeTe, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **208**, 116-120 (2016)
 6. B. Patton, K. Ishikawa: Impurity detection in alkali-metal vapor cells via nuclear magnetic resonance, *J. Appl. Phys.* **120**, 174901 (2016)
 7. T. Hasegawa and M. Nakayama: Unique characteristics of non-equilibrium carrier transport dynamics in an undoped GaAs/n-type GaAs epitaxial structure, *Applied Physics Express* **9**, 071001 1-4 (2016)
 8. K. Ishikawa: Spin-polarized lithium diffusion in a glass hot-vapor cell, *Appl. Phys. B* **122**, 224 (2016)

2016 年度

国内外学会等

1. J. Yamada, S. Inagaki, S. Sakamoto, R. Matsumura, T. Kadoya, H. Akutsu (阪大院理): Control of Electron Correlation in Molecular Conductors by Using Chiral and Racemic π -Donors, The 15th International Conference on Molecular-Based Magnets (ICMM2016), (Sendai), 2016
2. H. Akutsu (阪大院理), K. Ishihara, J. Yamada, S. Nakatsuji, S.S. Turner (サリ一大), Y. Nakazawa (阪大院理): Anion Polarity-Induced Unique Crystal and Electronic Structures in Purely Organic Paramagnetic Conductors, The 15th International Conference on Molecular-Based Magnets (ICMM2016), (Sendai), 2016.
3. 山田順一:キラル体とラセミ体のドナー分子を用いた分子性導体の電子相関制御(招待講演), 物性研短期研究会「 π 電子系科学の最前線」(柏), 2016
4. 中田耕平(東大院工)・宮川和也(東大院工)・角屋智史・山田順一・鹿野田一司(東大院工):有機導体 β -(BDA-TTP)₂I₃ における圧力下 ¹H-NMR 研究, 日本物理学会 2016 年秋季大会(金沢大), 2016
5. 松村亮佑・角屋智史・山田順一:DT-MET とそのジメチル誘導体を用いた分子性導体の構造と物性, 第 10 回分子科学討論会(神戸), 2016
6. 西内麗花・角屋智史・山田順一:含イオウ七員環を有するドナー分子を用いた分子性導体の構造と物性, 第 10 回分子科学討論会(神戸), 2016
7. 五寶勝仁・渡辺飛路・角屋智史・山田順一:キラル体とラセミ体の DMDHDT-TTP を用いた分子性導体の構造と物性, 第 10 回分子科学討論会(神戸), 2016
8. 伊藤壮一・坪 広樹(阪大院理)・角屋智史・山田順一・中辻慎一・中澤康浩(阪大院理):PO-CON(R)CH₂SO₃-アニオンの合成, 構造及び物性とその電荷移動塩開発 (R=C₂H₅-, n-C₃H₇-, CH₂=CH-CH₂-), 第 10 回分子科学討論会(神戸), 2016
9. 松村亮佑・角屋智史・山田順一:DT-MET とそのジメチル誘導体を用いた分子性導体の構造と物性, 第 3 回高校生のため科学講座「物質世界を垣間見る!」, 兵庫県立大学院物質理学研究科フロンティア機能創製センター主催(光都), 2016

10. 西内麗花・角屋智史・山田順一: 含イオウ七員環を有するドナー分子を用いた分子性導体の構造と物性, 第 3 回高校生のため科学講座「物質世界を垣間見る！」兵庫県立大学院物質理学研究科フロンティア機能物質創製センター主催 (光都), 2016
11. 五寶勝仁・渡辺飛路・角屋智史・山田順一: キラル体とラセミ体の DMDHDT-TTP を用いた分子性導体の構造と物性, 第 3 回高校生のため科学講座「物質世界を垣間見る！」兵庫県立大学院物質理学研究科フロンティア機能創製センター主催(光都), 2016
12. 坪 広樹(阪大院理)・石原慧太・山田順一・中辻慎一・中澤康浩(阪大院理): α' - α' -(BEDT-TTF)₂(PO-CONH-*m*-C₆H₄SO₃)·H₂O における分極アニオン層におけるセルフドーピング, 日本化学会第 97 春季年会(日吉), 2017
13. 五寶勝仁・角屋智史・山田順一: キラル体とラセミ体の DMDHDT-TTP を用いた分子性導体の構造と物性, 日本化学会第 97 春季年会(日吉), 2017
14. S. Tsuchiya (北大院工), K. Nakagawa (北大院工), J., Yamada, Y. Toda (北大院工): Quasiparticle dynamics in the organic superconductors investigated with polarized femtosecond spectroscopy, International Conference Superstripes 2016, (Ischia, Italy), 2016
15. K. Nakagawa (北大院工), S. Tsuchiya (北大院工), J. Yamada, Y. Toda (北大院工): Fluctuating Superconductivity in the Strongly Correlated Organic Superconductors κ -(BEDT-TTF)₂X (X=Cu[N(CN)₂]Br, Cu(NCS)₂) Studied by Polarized Femtosecond Spectroscopy, International Conference Superstripes 2016, (Ischia, Italy), 2016
16. 中川紘一(北大院工)・土屋 聡(北大院工)・山田順一・戸田泰則(北大院工): 偏光時間分解分光を用いた κ -(BEDT-TTF)₂X (X=Cu[N(CN)₂]Br, Cu(NCS)₂) における超伝導ゆらぎの探索, 日本物理学会 2016 年秋季大会, (金沢大), 2016
17. 竹井工貴・角屋智史・田島裕之・山田順一: DF-ET とそのアルキル誘導体を用いた有機電界効果トランジスタの作製と特性, 第 10 回分子科学討論会(神戸), 2016
18. 竹井工貴・角屋智史・田島裕之・山田順一: DF-ET とそのアルキル誘導体を用いた有機電界効果トランジスタの作製と特性, 第 3 回高校生のため科学講座「物質世界を垣間見る！」兵庫県立大学院物質理学研究科フロンティア機能物質創製センター主催(光都), 2016
19. 竹井工貴・角屋智史・田島裕之・山田順一: DF-ET とそのアルキル誘導体を用いた有機電界効果トランジスタの作製と特性, 日本化学会第 97 春季年会(日吉), 2017

20. M. Otsuka, T. Kadaya, S. Sato, J. Yamada, H. Tajima: Estimated charge injection barriers at the metal/pentacene interface by the displacement current measurement, The 12th Japan-China Joint Symposium on Conduction and Photoconduction in Organic Solids and Related Phenomena, (Waseda University), 2016
21. 大塚理人・角屋智史・山田順一・佐藤井一・田島裕之: MIS-CELIV 法によるアセン系有機半導体の電荷注入障壁の評価, 第 10 回分子科学討論会(神戸), 2016
22. 眞埜将太郎・角屋智史・山田順一: 2-iodo-7-octyl-BTBT を用いた有機薄膜トランジスタ, 第 64 回応用物理学会 春季学術講演会(横浜), 2017
23. 大塚理人・角屋智史・荻野晃成・佐藤井一・横松得滋(兵庫県大院工)・前中一介(兵庫県大院工)・山田順一・田島裕之: 蓄積電荷法による金属/ペンタセン界面の電荷注入障壁の測定, 第 64 回応用物理学会 春季学術講演会(横浜), 2017
24. 眞埜将太郎・小山悠太・角屋智史・山田順一: BTBT 誘導体を用いた有機伝導体の構造と物性, 第 10 回分子科学討論会(神戸), 2016

発表論文

1. Y. Tsuchiya, S. Ikeda, X.-W. Zhang (KEK-PF), S. Kishimoto (KEK-PF), T. Kikegawa (KEK-PF), N. Hirao (JASRI), S.I. Kawaguchi (JASRI), Y. Ohishi (JASRI), H. Kobayashi: Pressure-induced Phase Transition in $K_xFe_{2-y}S_2$, J. Phys. Soc. Jpn., **86**, 033705 1-4 (2017)

2016年度

国内外学会等

1. K. Song, T. Sugimura: Intending the entropy control using 2,4-pentanediol tether for the remote stereocontrol of intramolecular reactions, 日本化学会第 96 春季年会, (京田辺), 2016
2. A.A. Choliq, E. Murakami, T. Misaki, Y. Okamoto, T. Sugimura: Enantioselective hydrogenation of β -hydroxyketones and β -aryl- β -ketoesters over tartaric acid modified raney nickel catalysts: competitive hydrogenation with methyl acetoacetate, International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals 2016 (Taiwan), 2016
3. B.K. Kim, T. Misaki, Y. Okamoto, T. Sugimura: Roles of amines added in enantioselective hydrogenation of α -phenylcinnamic acid over a cinchonidine-modified Pd/C catalyst, International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals 2016 (Taiwan), 2016
4. A.A. Choliq, S. Yamamoto, S. Nakagawa, J. Watanabe, N. Kamata, T. Misaki, Y. Okamoto, T. Sugimura: Enantioselective hydrogenation of β -ketoester over tartaric acid-modified Raney nickel catalysts: kinetic analysis and ligand acceleration, International Congress on Catalysis 16th (Beijing), 2016
5. B.K. Kim, B.S. Jang, K. Nakai, T. Misaki, Y. Okamoto, T. Sugimura, The modifier adsorption during enantioselective hydrogenation of α,β -unsaturated acids over cinchonidine-modified Pd catalyst, The 16th International Congress on Catalysis (Beijing), 2016
6. 下垣実央・藤田守文・杉村高志: 光学活性超原子価ヨウ素を用いたアルケンのエナンチオ選択的オキシアール化反応, 日本化学会第 96 春季年会(京田辺, 2016)
7. M. Fujita, M. Shimogaki, T. Sugimura: Enantioselective Carbon-Carbon Bond Formation during Oxidation of Alkene with Lactate-based Hypervalent Iodine(III), 5th International Conference on Hypervalent Iodine Chemistry (ICHIC2016) (Les Diablerets, Switzerland), 2016

8. 下垣実央・藤田守文・杉村高志:超原子価ヨウ素によるアルケンの不斉酸化:エナント選択的分子内アリール化反応, 第 19 回ヨウ素学会シンポジウム(千葉), 2016 優秀ポスター賞
9. 下垣実央・藤田守文・杉村高志:超原子価ヨウ素によるアルケンの酸化的カルボエーテル化反応, 第 27 回基礎有機化学討論会(広島), 2016
10. 武内章悟・下垣実央・藤田守文・杉村高志:超原子価ヨウ素を用いたアルケンのアミノアリール化, 2016 年有機反応機構研究会,(大村), 2016
11. 御前智則:キラル二官能性有機分子触媒によるカルボン酸誘導体 α 位での C-C 結合形成反応の開発,「有機分子触媒による未来型分子変換」第 6 回公開シンポジウム(大阪), 2016 招待講演
12. R. Ochi, H. Koduka, S. Nobuoka, T. Misaki, T. Sugimura: Development of Asymmetric Conjugate Addition Reaction of α -Ketoesters Using Bifunctional Chiral Guanidine Catalysts, 日本化学会第 96 春季年会(京田辺), 2016
13. M. Itagaki, T. Misaki, T. Sugimura: Development of Asymmetric Alkylation of 5H-Oxazol-4-ones Using Chiral Phase Transfer Catalyst, 日本化学会第 96 春季年会(京田辺), 2016
14. T. Tatsumi, T. Misaki, T. Sugimura: Development and Application of Organocatalytic Asymmetric Conjugate Addition Reaction of 2-Formylthioesters to Vinyl Ketones Involving a Chiral Quaternary Carbon Atom Construction, International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals 2016 (Taiwan), 2016

発表論文

1. K. Song, M. Fujita, T. Okuyama, T. Sugimura: Stereoselective E/Z-Photoisomerization of Cyclooctene using 2,4-Pentanediol Chiral Tether, *Tetrahedron: Asymmetry* **28**, 296–301 (2017).
2. M. Nakatsuji, T. Misaki, Y. Okamoto, T. Sugimura: Adsorption and Performance of Chiral Cinchona Alkaloid Modifiers over Pd/C Catalyst for Enantioselective Hydrogenation of α -Phenylcinnamic Acids, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **89**, 1187–1191 (2016)
3. H. Sato, T. Mameda, K. Nakai, T. Misaki, Y. Haruyama, S. Sonobe, T. Kubota, Y. Okamoto, T. Sugimura: Enantioselective hydrogenation of α -phenylcinnamic acids over cinchonidine-modified Pd/C commercial catalysts, *Research on Chemical Intermediates*, **42**, 31–45 (2016).

4. A. A. Choliq, J. Watanabe, T. Misaki, Y. Okamoto, T. Sugimura: Enantioselective hydrogenation of β -aryl- β -ketoester over α -hydroxy acid-modified Raney nickel catalysts: competitive hydrogenation with methyl acetoacetate, *Tetrahedron Asymmetry*, **27**, 657–662 (2016).
5. T. Kubota, H. Sato, T. Uchida, T. Y. Kim, K. Omata, T. Misaki, Y. Okamoto, T. Sugimura: EXAFS Characterization of Pd Catalysts for Enantioselective Hydrogenation of α -Phenylcinnamic Acid: Pretreatment Effects and Thiol Adsorption, *Catalysis Letters*, **146**, 2430–2440 (2016)
6. M. Sugi (関学大), R. Nagase (関学大), T. Misaki, H. Nakatsuji (関学大), Y. Tanabe (関学大): Asymmetric Total Synthesis of (-)-Azaspirene by Utilizing Ti-Claisen Condensation and Ti-Direct Aldol Reaction, *Eur. J. Org. Chem.* 4834-4841 (2016).
7. M. Shimogaki, M. Fujita, T. Sugimura: Metal-Free Enantioselective Oxidative Arylation of Alkenes: Hypervalent-Iodine-Promoted Oxidative C–C Bond Formation, *Angew. Chem. Int. Ed.* **55**, 15797–15801 (2016).
8. 藤田守文: 光学活性な超原子価ヨウ素(III)によるアルケンの不斉酸化, *有機合成化学協会誌* **74**, 233–242 (2016)
9. 藤田守文: 超原子価ヨウ素化合物, *有機合成化学協会誌* **74**, 271 (2016)

2016 年度

国内外学会等

1. 北川禎三: 高次構造によるタンパク質の機能制御: ヒトヘモグロビンの協同的 O₂ 結合と四次構造変化, 佐賀大学理工部 集中講義, 2017
2. 北川禎三: Unusual heme structure of soluble guanylate cyclase revealed with resonance Raman spectroscopy, 佐賀大学理工部 特別講演, 2017
3. 長友重紀(筑波大)・齋藤一弥(筑波大)・長井雅子(法政大)・小倉尚志・北川禎三: 四量体ヒトヘモグロビンにおける 2 つの α 鎖に特有の Fe-His 結合と四次構造の関連. 第 54 回日本生物物理学会年会, つくば国際会議, 2016
4. T. Ohta, P. Nagaraju (中部大), Y. Naruta (中部大): Efficient Oxygen Reduction Catalysis of Fe-Porphyrins, 5th Symposium on Advanced Biological Inorganic Chemistry (SABIC 2017), Kolkata, India, 招待講演, 2017
5. T. Ohta, P. Nagaraju (中部大), Y. Naruta (中部大): 2nd Coordination Sphere Controlled Oxygen Reduction Reaction Catalyzed by a Bio-inspired Iron Porphyrin, 9th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP-9), Nanjing, China, 招待講演, 2016
6. 中島 聡・中川善之・伊藤-新澤恭子・吉川信也・小倉尚志 : チトクローム酸化酵素の反応サイトの時間分解ラマン光法による動的構造解析, 第 16 回日本蛋白質科学会年会, 福岡国際会議場(福岡市), ポスター, 2016
7. 中川善之・伊藤-新澤恭子・吉川信也・中島 聡・小倉尚志: 時間分解共鳴ラマン光法によるチトクローム c 酸化酵素の CO 光解離に伴う構造ダイナミクスの研究, 日本化学会第 96 春季年会, 同志社大学京田辺キャンパス(京田辺市), 一般口頭, 2016
8. 青柳裕大・西口達人・伊藤-新澤恭子・吉川信也・中島 聡・小倉尚志: チトクローム酸化酵素の水結合状態変化の酸還元反応へ影響, 日本化学会第 96 春季年会, 同志社大学京田辺キャンパス(京田辺市)ポスター, 2016
9. K. Nishikawa, S. Inomata, Y. Kawahara, K. Fukutani, T. Yagi, T. Ogura, Y. Higuchi: A new method of assaying the hydrogenase activity by means Raman spectroscopy, In 11th International Hydrogenase Conference, Marseille, France. (2016)

10. 中島 聡・中川善之・Li Chen・伊藤-新澤恭子・吉川信也・小倉尚志 : 時間分解振動光法によるチトクローム c によるチトクローム c 酸化酵素のプロトンポンプ共役機構の研究, 第 43 回生体分子科学討論会 20162, 名古屋大学 野依記念学術交流館(名古屋市), 一般口頭, 2016
11. S. Nakashima, C. Li, T. Nishiguchi, K. Shinzawa-Itoh, S. Yoshikawa, T. Ogura: The Coupling Mechanism Between Proton Pumping and Oxygen Reduction Reaction in Cytochrome c Oxidase, 鐘山賓館(南京市) 中華人民共和国, 招待講演, 2016
12. S. Yanagisawa, K. Kayama, H. Sugimoto (理研), Y. Shiro, T. Ogura: Detection of tryptophan as bound substrate in the indoleamine 2,3-dioxygenase intermediate model, ICPP-9, 中国, 南京, 招待講演, 2016

発表論文

1. B. Wang (Ewha Womans Univ), Y.-M. Lee (Ewha Womans Univ), W.-Y. Tcho (Ewha Womans Univ), S. Tussupbayev (Institute for Basic Science), S.-T. Kim (Institute for Basic Science), Y. Kim (Korea Basic Science Institute), M. S. Seo (Ewha Woman Univ), K.-B. Cho (Ewha Woman Univ), Y. Dede (Gazi University), B. C Keegan (University of Nevada), T. Ogura, S. H. Kim (Korea Basic Science Institute), T. Ohta, M.-H. Baik (KAIST), K. Ray (Humboldt-Universität zu Berlin), J. Shearer (University of Nevada), W. Nam (Ewha Womans Univ),: Synthesis and Reactivity of a Mononuclear Non-Haem Cobalt (IV)-oxo Complex, *Nature Communications*, **8**, 14839 (2017)
2. B. Shin (DGIST), K. D. Sutherlin (Stanford Univ), T. Ohta, T. Ogura, E. I. Solomon (Stanford Univ), J Cho (DGIST): Reactivity of a Cobalt(III)-Hydroperoxo Complex in Electrophilic Reactions, *Inorganic Chemistry*, **55** (23), 12391–12399 (2016)
3. T. Ohta, P. Nagaraju (中部大), J.-G. Liu (ECUST), T. Ogura, Y. Naruta (中部大): The Secondary Coordination Sphere and Axial Ligand Effects on Oxygen Reduction Reaction by Iron Porphyrins: a DFT Computational Study, *Journal of Biological Inorganic Chemistry*, **21** (5-6), 745–755 (2017) (2016)
4. P. Nagaraju (中部大), T. Ohta, J.-G. Liu (ECUST), T. Ogura, Y. Naruta (中部大): The Secondary Coordination Sphere Controlled Reactivity of a Ferric-Superoxo Heme: Unexpected Conversion to a Ferric Hydroperoxo Intermediate by Reaction with a High-spin Ferrous Heme, *Chemical Communications*, **52** (45), 7213-7216 (2016)

5. M. Sakaguchi, T. Kimura (理研), T. Nishida, T. Tosha (理研), H. Sugimoto (理研), Y. Yamaguchi, S. Yanagisawa, G. Ueno (理研), H. Murakami (理研), H. Ago (理研), M. Yamamoto (理研), T. Ogura, Y. Shiro (理研), M. Kubo (理研): A Nearly on-axis Spectroscopic System for Simultaneously Measuring UV -visible Absorption and X-ray Diffraction in the SPring-8 Structural Genomics | Beamline, *J. Synchrotron Radiat.*, **23**, 334-338 (2016)
6. T. Kishima (九州大), T. Matsumoto (九州大), H. Nakai (九州大), S. Hayami (熊本大), T. Ohta, S. Ogo (九州大): A High-Valent Iron(IV) Peroxo Core Derived from O₂, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **55**, 724-727 (2016)
7. Z. N. Zahran (中部大, Tanta Univ.), E. A. Mohamed (中部大), T. Ohta, Y. Naruta (中部大): Electrocatalytic Water Oxidation by a Highly Active and Robust α -Mn₂O₃ Thin Film Sintered on a Fluorine-Doped Tin Oxide Electrode, *ChemCatChem*, **8**, 532-535 (2016)
8. Kanai (筑波大), R. Nishimura (筑波大), K. Nishiyama (筑波大), T. Shibata (筑波大), S. Yanagisawa, T. Ogura, T. Matsuo (奈良先端大), S. Hirota (奈良先端大), S. Neya (千葉大), A. Suzuki (長岡技術大), Y. Yamamoto (筑波大): Effects of Heme Electronic Structure and Distal Polar Interaction on Functional and Vibrational Properties of Myoglobin, *Inorg. Chem.*, **55**, 1613-1622 (2016)
9. H. Sugimoto (大阪大), M. Sato (大阪大), K. Asano (大阪大), T. Suzuki (大阪大), K. Mieda, T. Ogura, T. Matsumoto (株式会社), L. J. Giles (Univ. of New Mexico), A. Pokhrel (Univ. of New Mexico), M. L. Kirk (Univ. of New Mexico), S. Itoh (大阪大): A Model for the Active-Site Formation Process in DMSO Reductase Family Molybdenum Enzymes Involving Oxido-Alcoholato and Oxido-Thiolato Molybdenum(VI) Core Structures, *Inorg. Chem.*, **55**, 1542-1550 (2016)
10. K. Shinzawa -Itoh, H. Shimomura, S. Yanagisawa, S. Shimada, R. Takahashi, M. Oosaki, T. Ogura, T. Tsukihara: Purification of Active Respiratory Supercomplex from Bovine Heart Mitochondria Enables Functional Studies, *J. Biol. Chem.*, **291**, 4178-4184 (2016)
11. H. Fujii (奈良女子大), D. Yamaki (首都大東京), T. Ogura, M. Hada (首都大東京): The Functional Role of the Structure of the Dioxo-isobacteriochlorin in the Catalytic Site of Cytochrome cd 1 for the Reduction of Nitrite, *Chem. Sci.*, **7**, 2896-2906 (2016)
12. M. Kodera (同志社大), S. Ishiga (同志社大), T. Tsuji (同志社大), K. Sakurai (同志社大), Y. Hitomi (同志社大), Y. Shiota (九州大学), P. K. Sajith (九州大学), K.

- Yoshizawa (九州大学), K. Mieda, T. Ogura: Formation and High Reactivity of the anti-Dioxo Form of High-Spin μ -Oxodioxodiiron(IV) as the Active Species That Cleaves Strong C-H Bonds, *Chemistry*, **22**, 5924-5936 (2016)
13. M. Nagai (法政大), Y. Nagai (法政大), Y. Aki (法政大), H. Sakurai (法政大), N. Mizusawa (法政大), T. Ogura, T. Kitagawa, Y. Yamamoto (筑波大), S. Nagatomo (筑波大): Heme orientation of cavity mutant hemoglobins (His F8 \rightarrow Gly) in either a or b subunits; Circular dichroism, ^1H NMR, and resonance Raman studies. *Chirality*, **28**, 585-592 (2016).
 14. S. Hong (Ewha Womans Univ), Y. Lee (Ewha Womans Univ), M. Sankaralingam (Ewha Womans Univ), M. Vardhaman (Ewha Womans Univ), A. K. Park (Ewha Womans Univ) Y.J.Cho (Ewha Womans Univ), T. Ogura, R. Sarangi, S. Fukuzumi, W. Nam (Ewha Womans Univ): A Manganese(V)-Oxo Complex: Synthesis by Dioxygen Activation and Enhancement of Its Oxidizing Power by Binding Scandium Ion, *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 8523-8532. (2016)
 15. M. Sekino, H. Furutachi, K. Tasaki, T. Ishikawa, S. Mori, S. Fujinami, S. Akine, Y. Sakata, T. Nomura, T. Ogura, T. Kitagawa, M. Suzuki: New mechanistic insight into intramolecular arene hydroxylation initiated by (μ -1,2-peroxo)diiron(III) complexes with dinucleating ligands, *Dalton Trans* **45**, 469-473. (2016)
 16. Y. Shimoyama, T. Ishizuka, H. Kotani, Y. Shiota, K. Yoshizawa, K. Mieda, T. Ogura, T. Okajima, S. Nozawa, T. Kojima: A Ruthenium(III)-Oxyl Complex Bearing Strong Radical Character, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **55**, 14041-14045. (2016)
 17. S. Nagatomo (筑波大), M. Okumura (筑波大), K. Saito (筑波大), T. Ogura, Kitagawa, M. Nagai (法政大): Interrelationship among the Fe-His bond strength, oxygen affinities and intersubunit hydrogen-bonding changes upon ligand binding in beta subunit of human hemoglobin; the alkaline Bohr effect, *Biochemistry* **56**, 1261-1273 (2017)
 18. S. Yanagisawa, M. Deshpande (奈良先端大), S. Hirota (奈良先端大), T. Nakagawa (ユニソク), T. Ogura: Improved stopped-flow time resolved resonance Raman spectroscopy device for studying enzymatic reactions, *J. Raman Spectrosc.* **48**, 680-687, 2017

4. 地域への貢献

液体窒素を用いて物質を冷やすことで、物質の性質は大きく変化します。オープンキャンパスや高校生のための科学講座などで固体酸素、金属や超伝導体の電気抵抗の冷やしたときに起こる変化を実際に見てもらいました。また、地元企業との連携を図るべく、企業展示会等に出展しました。

○ 展示

平成 29 年

8 月 29 日 理学部オープンキャンパス

9 月 19 日 知の交流シンポジウム 2017

11 月 17 日 マッチングイン姫路 2017

11 月 18 日 高校生のための科学講座
「物質科学の世界を垣間見る！」

図. 科学講座 プログラム.

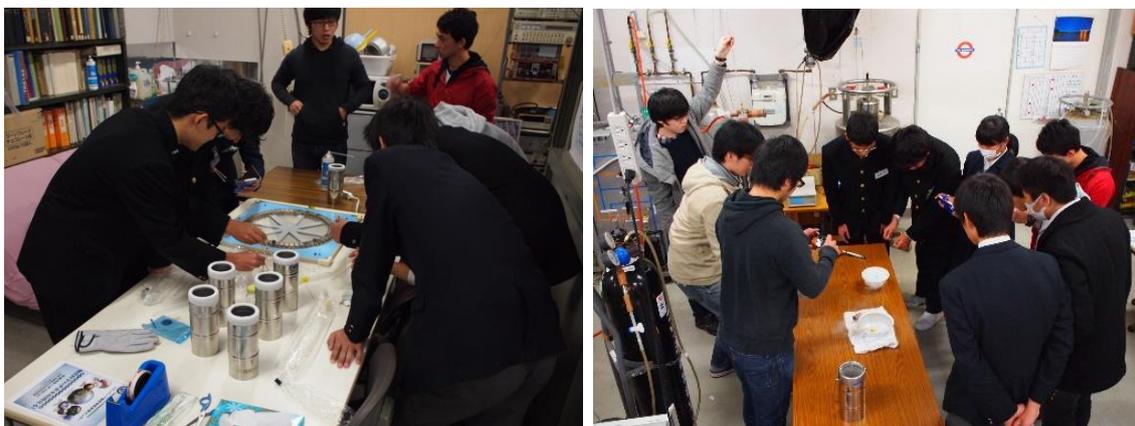


図. 11 月 18 日 高校生のための科学講座.

(左) 磁気浮上レールを使った超伝導の実験。(右) 液体ヘリウムを使った固体酸素の実験.

5. 学外との連携

企業や他の大学・研究機関が本学において行なう研究活動にも寒剤が利用されています。今後も産学連携など学外との協力、交流の一助としても当センター供給の寒剤が役立てば幸いです。

○ 学外所属者による寒剤利用研究 2017 年度実績

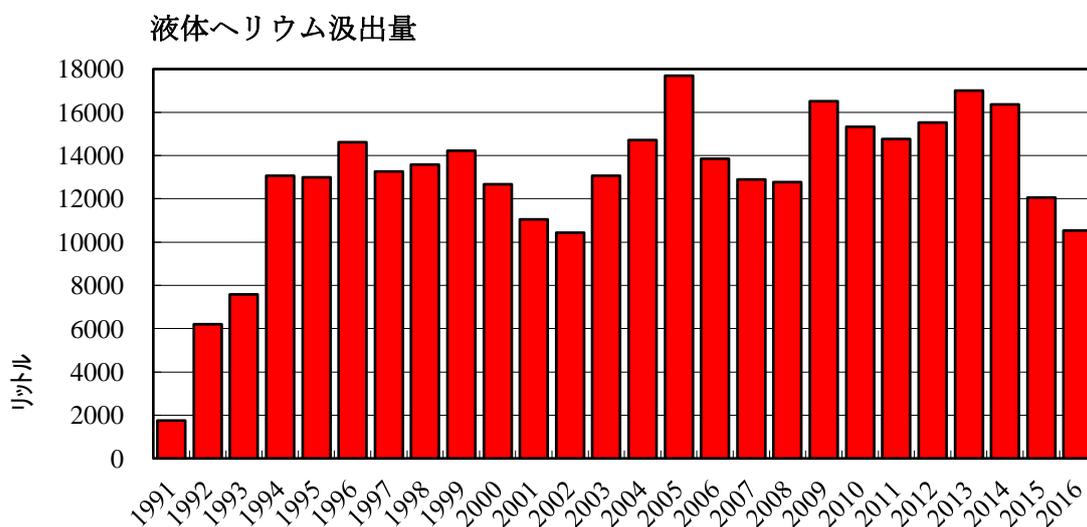
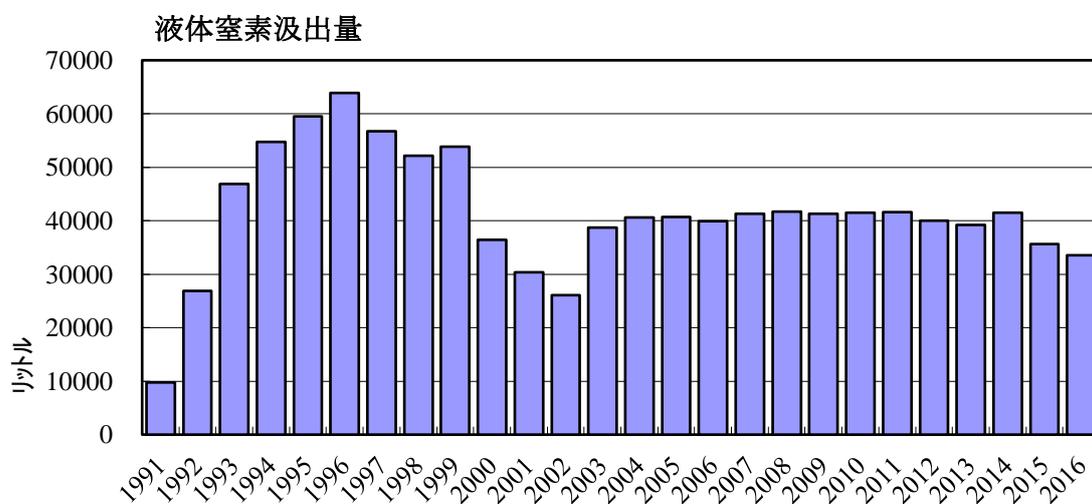
企業 …………… 有限会社ワールドロック(2017 年) 他 6 件
他大学・研究機関 … 27 件

6. 寒剤利用状況

- ・液体ヘリウム 理学部 物質科学科 6 分野, 生命科学科 1 分野
- ・液体窒素 理学部 物質科学科 11 分野, 生命科学科 13 分野,
学部 3 年次学生実験

液体ヘリウム・液体窒素の消費量

近年, 液体ヘリウムは年間 11,000 l~16,000 l が使用されている. 液体窒素に関しては, 年間約 40,000 l の汲み出しがあり, ヘリウム液化の際の液体窒素の消費を加えると年間 60,000 l が消費されている



7. 平成 29 年に行なった点検・修理

・ 2017 年 3 月 28 日 ヘリウム回収用圧縮機出口の逆止弁を交換

2016 年 11 月 1 日 回収圧縮機整備の際、回収圧縮機の出口配管に取付けられている逆止弁を点検したところ、弁部に水が付着しており錆びが確認された。回収ヘリウムに含まれる微量の水分が原因。放置しておくといずれ錆びが進み逆止が働かなくなり、ヘリウムが逆流し停止中の回収圧縮機を通り回収ガスバッグまで戻るといふ事態に陥る危険があるので、逆止弁を鉄製から SUS 製に交換する事を決定。

2017 年 1 月 11 日 逆止弁交換箇所は高圧のため「高圧ガス製造施設等変更許可申請」を県に提出。変更後の完成検査は不要。

3 月 28 日 逆止弁の交換を実施。気密試験を実施し漏れなき事を確認、気密試験検査報告書を作成し、県に提出した。

・ 2017 年 4 月 10 日 液化用圧縮機 起動時トラブルの解決

3 月 17 日 液化機運転中 “Compressor: no running signal” のエラーが出て液化運転が自動停止される。再び液化機を起動させると異常無く、この日は液化終了まで正常に稼働した。

4 月 10 日 液化機運転中に再び “Compressor: no running signal” のエラーが出て液下運転自動停止。前回と異なり液化機を起動し直しても再びエラーが出て停止してしまう。液化用圧縮機のモニターを見ると “mains Cont ON?” が表示。コンタクターが正常に動かない事が原因。通常は液化用圧縮機を起動させると、コンタクター K1M と K3M でモーターを始動し 10 秒後に K1M から K2M に切り替わるという動きをするが、モーター始動の音が普段より小さい為 K1M, K3M いずれかの異常が疑われた。2016 年に K2M が故障した際は焦げた匂いがして K2M は焼き付き変形していたが、K1M, K3M とともに目視では異常なく異臭もしない。

接触を点検している時、K1M につながる配線 1 本が軽く引っ張るだけでスポッと抜けた。この箇所は一度も取り外したことはないが経年により自然と緩んだと思われる。増し締めをして液化機及び液化用圧縮機を再起動すると正常に液化運転が可能となった。以後、このトラブルは一度も起きていない。

8. 低温センター関係行事

平成 28 年度

2016 年

- 4 月 27 日 安全講習会
- 5 月 16 日 三重管式トランスファーチューブのメンテナンス(パージ)
- 6 月 1 - 2 日 ヘリウム液化設備 定期自主検査
- 6 月 8 日 液化窒素貯槽 定期自主検査
- 6 月 16 日 低温センター運営委員会
- 6 月 3 日 油水分離機, 中圧ガスドライヤー開放検査
- 7 月 21 日 (一社)兵庫県高圧ガス協会による保安検査
- 8 月 5 日 三重管式トランスファーチューブのメンテナンス(パージ)
- 9 月 29 日 液化用圧縮機 故障部品の交換
- 10 月 23-29 日 高圧ガス保安活動促進週間
- 11 月 1 日 ヘリウム回収用圧縮機 5 段目吸吐弁の交換
- 11 月 12 日 高校生のための科学講座「物質科学の世界を垣間見る！」にて
液体窒素を用いて高温超伝導現象の実演
- 12 月 14 日 液化窒素貯槽定期自主検査
- 12 月 2-20 日 ヘリウム回収用カードル 20 本組の容器再検査

2017 年

- 3 月 28 日 ヘリウム回収用圧縮機出口配管の逆止弁を交換

平成 29 年度

- 4 月 26 日 安全講習会 講師:低温センター保安係員 上田光一
 - ① 寒剤の性質と危険防止についての説明
 - ② 液体窒素, 液体ヘリウム容器の取り扱い, 保安に関する訓練
 - ③ 液体窒素, 液体ヘリウムの取り扱いに関する訓練
 - ④ 異常の発見と緊急連絡の方法について

5 月 31 日, 6 月 1 日

- ヘリウム液化設備定期自主検査

- 6月 12日 液化窒素貯槽 定期自主検査
- 6月 16日 低温センター運営委員会
(水戸 毅, 住山昭彦, 小林寿夫, 石川 潔, 柳澤幸子, 上田光一)
- ① 2017年度の低温センター予算について
 - ② 保安管理組織について
 - ③ 緊急時の対応について
 - ④ 2016年度寒剤使用量についての報告
 - ⑤ 2016年度の寒剤価格の決定
- 6月 23日 高砂南高等学校見学会にて液体ヘリウムを用いて固体酸素を作る実験の実演
- 7月 18日 物質科学実験(「固体における輸送現象」アドバンストコース)にて液体ヘリウム温度までの金属電気抵抗測定
- 7月 20日 (一社)兵庫県高圧ガス協会による保安検査
- 8月 29日 理学部オープンキャンパス
- 9月 19日 「知の交流シンポジウム 2017」に出展(ポスター発表)
- 10月 23 - 29日 高圧ガス保安活動促進週間
- 11月 17日 「マッチングイン姫路 2017」に出展(ポスター発表)
- 11月 18日 高校生のための科学講座「物質科学の世界を垣間見る！」にて液体ヘリウムを用いて固体酸素を作る実験の実演
- 11月 28日, 12月 4日
低温センターにて液体窒素を用いた製品試験(有ワールドロック)
- 12月 18日 液化機真空引き・三重管式トランスファーチューブのメンテナンス(パージ)同時実施
- 12月 25日 液化窒素貯槽 定期自主検査

9. テクノから

播磨理学キャンパスは、誰も住んでいない山を切り開いて造られたので、周りは全て山。おかげで、野生動物や植物には事欠かない。自分のスマホの中の写真を見返すと、サクランボや木いちご、マタタビの実の写真が入っていた。サクランボや木いちごはそのまま美味しくいただけだし、マタタビの実は集めて果実酒にしたり、うろうろしている野良猫にあげたりしたものだ。数年前までは、コウゾの実も成っていたが、いつのまにか樹がなくなっている。鹿が食べてしまったのだろう。昔に比べて、林の中の下草が殆ど無くなり、簡単に林の中へ入って行けるようになった。わずかに残った下草は、鹿も食べないヒイラギやマンリョウなど。先日、マンリョウをたくさん持った人が山から出て来た。新年の飾りにでもするのだろうか。そんな寒々しい林のきわに、クコのような赤い実をつけたトウガラシに似た葉の植物が生えていた。植物図鑑で調べると、ハダカホオズキというらしい。全草が有毒で、実は鳥も食べないとか。それにしてもそこかしこに生えているから、やはり鳥が種を媒介しているのだろう。ツヤツヤとした赤い実は、じつに美味しそうだから。食べられないと判ると、かえって美味しそうに見えるから困る。



図. 真っ赤に実るハダカホオズキの実。

10. 編集後記

「昨年(2017年)の12月末から、小山さんから低温センターの業務を引き継ぎ、ようやく1年が経とうとしています。低温センターの細々とした業務は、高岸さんがやってくれているので、なんとか乗り切ってこられました。接触不良2箇所を直したので、その後は大したトラブルもなく順調にヘリウム液化機は動き続けてくれています。」と、書き進めていたところ、急に液化機が不調になり、液化機のヘリウムラインの真空引きおよび三重管の清掃をしなくてはならなくなりました。どうやら、ガスドライヤーの再生処理を怠ってきたツケが一気に来たようです。おまけに液化機をモニターするPCのハードディスクがクラッシュ。復活させようにも、モニター用ソフトの元ディスクが手元に無いことが判明。すぐには修復ができない状態です。まさに「泣き面に蜂」という状況。幸いな事に、液化自体はPCが無くても行なえるので、ユーザーの皆さんに迷惑がかからないのが唯一の救いです。この失敗を生かして、来年からはこまめにメンテナンスを行なおうと思います。ただ、原因不明の液化機の動作不良の頻度が、増えてきたようにも思われます。今は液化機につきっきりで再起動を試みるのでなんとかなっていますが、来年度は高岸さんの手が借りられなくなりますので、正念場の年になりそうです。

低温センターが供給した寒剤を用いた研究成果の一部と低温センターの活動内容を皆様に知っていただくために、今年も『低温センターだより』を発行します。この一年も継続的に安定した寒剤の供給ができたことは、利用者の方々に低温センターの運営についてのご理解、ご協力をしていただいているためだと感謝しています。今後とも関係者皆様のご協力とご支援をよろしくお願いします。

この『低温センターだより』も、ほとんどの部分を高岸さんが作成してくれました。来年は全部自分でやらないといけないというのは、ぞっとしますね。

平成29年12月26日
低温センター 上田光一

兵庫県立大学理学部低温センターだより

第10号

平成29年(2017年)12月

編集責任者 低温センター長 水戸 毅

編 集 上田光一 高岸寿弥

表 紙 画 上田光一

発行 兵庫県立大学理学部低温センター

〒678-1297 兵庫県赤穂郡上郡町光都 3-2-1

TEL & FAX 0791-58-0130

表紙:周辺道路から望む兵庫県立大学理学部キャンパス