

若狭研究室
2011 年度 夏の研究会
【第 17 回】

2011 年 8 月 27-28 日

山梨県 湯村温泉 旅館明治

参加者

若狭研究室卒業生

石井伸治

前山智明

田中深雪 早瀬裕子

阿部俊貴 岡田倫英

鈴木康修 松岡弘昇

若狭研究室

若狭雅信 (教授)

矢後友暁 (助教授)

岩崎祿代 (M2)

岩見法之 (M2)

松井弘貴 (M2)

村田龍太郎 (M1)

石井裕也 (B4)

吉岡隼人 (B4)

発表プログラム (15:00~)

1. 励起三重項のレベル交差領域で生じる電子-核スピニコヒーレンス

..... 矢後友暁

2. ベンゾフェノン-*N,N*-ジメチルアニリンの過渡吸収測定

..... 石井裕也

3. キノン-ポルフィリンの電子移動反応に対する水素結合の効果

..... 吉岡隼人

4. ジアリアルエテン誘導体のフォトクロミック反応

..... 村田龍太郎

休憩 30 分

5. イオン液体中でのベンゾフェノン連結化合物の光化学反応

..... 岩崎碌代

6. ベンゾフェノン光反応におけるマイクロ波を用いた炭素同位体濃縮

..... 岩見法之

7. マウス線維芽細胞の成長に対する強磁場の影響

..... 松井弘貴

励起三重項のレベル交差領域で生じる電子-核スピンコヒーレンス
(¹埼玉大院 理工) 矢後友暁¹・若狭雅信¹

**Electron and Nuclear Spin Coherences Generated in Level Crossing Region of
Photo-Excited Triplet State.**

(¹Saitama Univ.) Tomoaki Yago¹ and Masanobu Wakasa¹

【Abstract】 Using the density operator formalism, an analytical model with a concept of the non-adiabatic change of the spin Hamiltonian is developed to study the time evolution of the electron and nuclear spin magnetization of photo-excited triplet state in the level-anti-crossing (LAC) regions. In the LAC regions of the photo-excited triplet state, two spin states are nearly degenerated and are interacted by the hyperfine interactions. Due to the strong mixing of the two spin states, the large electron and nuclear polarizations have been observed in the LAC regions. Such polarizations have been categorized into optical nuclear polarization (ONP) and studied in the great detail over 30 years ago. The quantum oscillations in the LAC region of the triplet states however have not been discussed so far. Our analysis reveals that pulsed light excitation initiates oscillatory electron and nuclear spin magnetizations in the direction of the external magnetic field together with the generation of the known optical electron and nuclear polarizations.

【序論】有機分子の励起三重項状態においては、スピン準位選択的な項間交差により非常に大きなスピン分極が生成する。このような励起三重項状態での大きなスピン偏極を利用して、これまで様々な装置開発が行われてきた[1]。また、固体 NMR 測定における測定感度の向上に、励起三重項状態を用いることが可能であることも報告されている [2]。しかし、これまでの研究においてはスピン偏極の生成に重点がおかれ、電子スピン偏極生成後の時間変化については、ほとんど議論されてこなかった。

光合成反応中心などで生成するラジカル対においては、光化学反応によってラジカル対が生成すると同時にスピン偏極およびスピンコヒーレンスが生成することが知られている[3]。このスピンコヒーレンスの解析から、ラジカル対の電子構造が推定されてきた。近年、このようなスピンコヒーレンスを保ったラジカル対のスピン状態が、ベル状態であることが指摘されており、量子情報処理という観点からもスピンコヒーレンス現象が注目されている[4]。しかし、これまで光化学反応によるスピンコヒーレンス生成の研究は、光誘起電子移動反応によって生じるラジカル対に限られていた。

ごく最近、光化学反応によって生じる励起三重項状態においても、スピンコヒーレンスが生成することが報告された[5]。励起三重項状態は、励起一重項状態からの項間交差によって生じる。項間交差はスピン軌道相互作用によって引き起こされるため、その過程は分子内過程であり外部磁場に依存しない。そのため、項間交差の過程において、電子スピンは外部磁場を感じず、はじめにゼロ磁場での固有状態が生成する。その後、項間交差直後に、電子スピンは外部磁場を感じ、スピンの固有状態はゼロ磁場での固有状態からある磁場での固有状態に変化する。このとき電子スピンの量子化軸が突然変化するため、電子スピンおよび核スピンコヒーレンスが生じる。本研究では、励起三重項状態のレベルクロス領域での電子-核スピンコヒーレンスの生成過程を理論的に研究した。

【結果と考察】スピンドायナミクスの計算は、Liouville-von Neumann equation を用いて行った。励起三重項状態のパラメータは、報告されているペンタセンの値を用いた。励起三重項状態生成直後の密度行列は、スピン状態選択的な項間交差によって与えられる。この時点では、スピン分極（密度行列の対角項）が生成しているがコヒーレンス

（非対角項）は生成していない[4]。外部磁場の効果によってスピンハミルトニアンが non-adiabatic な変化し、初期のスピン分極は新しい状態のスピン分極と、その状態間のコヒーレンスに分配される。このコヒーレンスは外部磁場方向において、振動する磁化として観測される。レベルクロス領域では、二つのスピン状態のエネルギーが近接し、超微細相互作用により相互作用する（図1）。このような領域では、電子スピンの量子数と核スピンの量子数が交換するため、非常に大きなスピン分極が観測されてきた。図2に計算から得られたレベルクロス領域で生成する核スピンコヒーレンスの磁場依存性を示す。計算からレベルクロスが起こる領域では、スピン分極だけではなく、スピンコヒーレンスが生成することが明らかになった。また、いくつかの近似を用いて得られた解析解が数値的な計算結果と一致することから、用いた近似が妥当であることが示唆された。

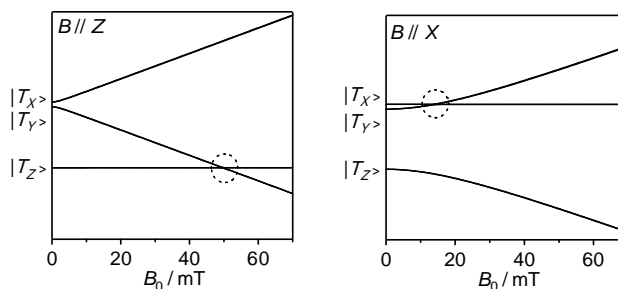


図1：励起三重項のスピン準位の磁場依存性

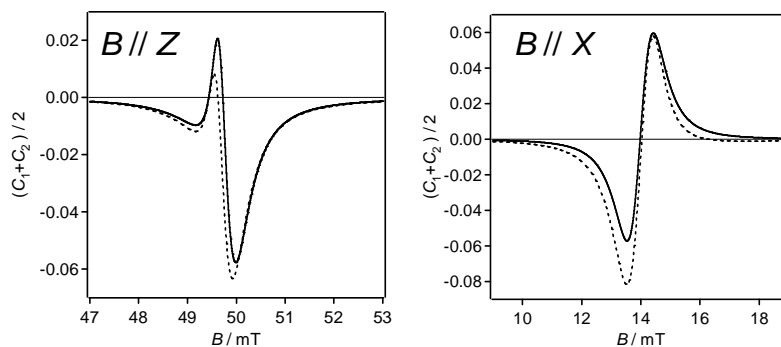


図2：解析的（実線）および数値的（点線）な計算から得られる核スピンコヒーレンスの大きさの外部磁場依存性。

【謝辞】本研究を遂行するにあたりまして、有意義な議論をしていただきました Freiburg 大学の Gerd Kothe 教授、Washington 大学の Tien-Sung Tom Lin 教授に深く感謝いたします。

【参考文献】

- [1] For example, Köhler, J.; Disselhorst, J. A. J. M.; Donckers, M. C. J. M.; Groenen, E. J. J.; Schmidt, J.; Moerner, W. E. *Nature* **1993**, *363*, 242–244.
- [2] D. Stehlik, The Mechanism of Optical Nuclear Polarization in Molecular Crystals in: E. C. Lim (Ed), *Excited States Vol. 3*, Academic Press, New York, 1977, p. 203.
- [3] Kothe, G.; Bechtold, M.; Link, G.; Ohmes, E.; Weidner, J.-U. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *283*, 51–60
- [4] Salikhov, K. M. *Appl. Magn. Reson.* **2003**, *25*, 261–276.
- [5] Kothe, G.; Yago, T.; Weidner, J.-U.; Link, G.; Lukaschek, M.; Lin, T. S. *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 14755–14762.

ベンゾフェノン - *N,N*-ジメチルアニリンの過渡吸収測定

[序論]

イオン液体中の電子移動反応の磁場効果を研究するため、アセトニトリル中のベンゾフェノン - *N,N*-ジメチルアニリンの過渡吸収測定、およびイオン液体 TPA TFSA の合成を行なった。

ベンゾフェノン (BP) は光励起されて励起三重項状態になると、*N,N*-ジメチルアニリン (DMA) からの電子移動を起こして接触イオン対を形成する。無極性溶媒中では、このイオン対はプロトン移動を起こしてケチルラジカル (BPK) を生成する。一方、極性溶媒中では、このイオン対は溶媒和されて溶媒和イオン対になると、解離して緩和するか、プロトン移動を起こしてケチルラジカル (BPK) を生成する。

アセトニトリル中とイオン液体中では、このような挙動にどのような違いが生じるか調べるため、まず、アセトニトリル中で過渡吸収測定を行なった。

[実験]

ベンゾフェノンはエタノールとヘキサンで再結晶して精製し、*N,N*-ジメチルアニリンは 313 K, 3.5 mmHg で減圧蒸留して精製した。

はじめに、ベンゾフェノンのアセトニトリル溶液の UV 測定を行なった。

次に、ベンゾフェノンのアセトニトリル溶液と *N,N*-ジメチルアニリンのアセトニトリル溶液をそれぞれ調製し、これらを混ぜて 5.3 mM BP - 33 mM DMA の過渡吸収測定を行なった。

[結果と考察]

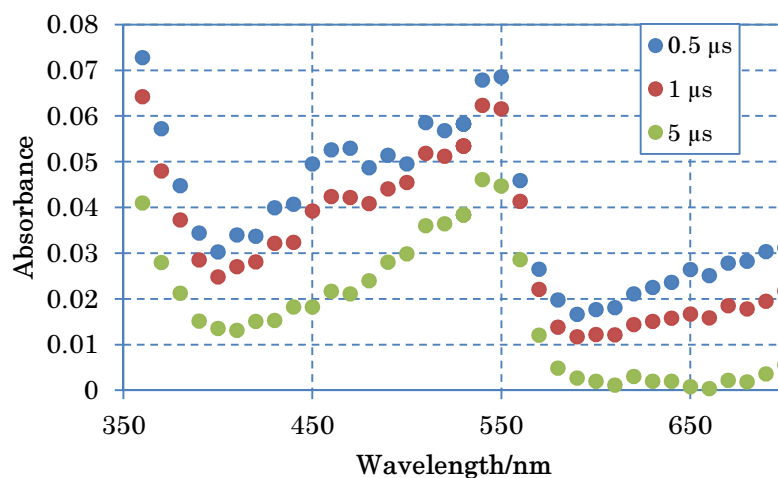


図 1 5.3 mM BP - 33 mM DMA 過渡吸収スペクトル

図1は5.3 mM BP - 33 mM DMAの過渡吸収スペクトルである。700 nm付近の吸収はBP \cdot^- 、480 nm付近の吸収はDMA \cdot^+ によるもので、550 nm付近の吸収はBPK \cdot によるものである。

図2は700 nmでのBP \cdot^- の減衰曲線(上)、480 nmでのDMA \cdot^+ の減衰曲線(下)である。DMA \cdot^+ の減衰の方が遅い。

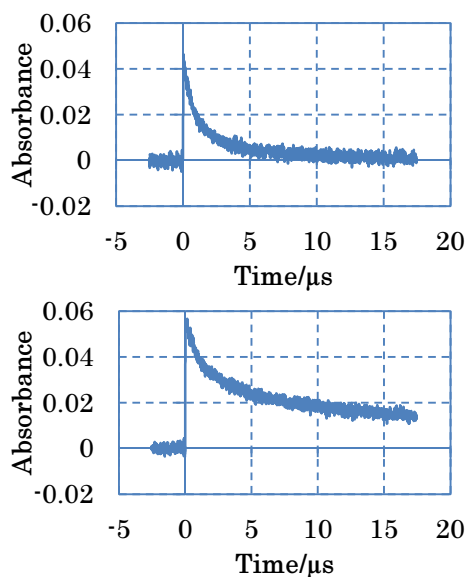


図2 減衰曲線 (上: BP \cdot^- , 下: DMA \cdot^+)

アセトニトリル中では、BP \cdot^- とDMA \cdot^+ の存在が確認され、これらが減衰するにつれてBPK \cdot が生成することが確認された。

次に、溶媒にイオン液体TMPA TFSAを用いて5.4 mM BP - 25 mM DMAの過渡吸収測定を試みたが、*N,N*-ジメチルアニリンが溶けず濁ってしまっていて測定できなかった。

[今後の予定]

別の電子移動反応の系として、ベンゾフェノン - 1,2,4,5-テトラメトキシベンゼン、ベンゾフェノン - 1,4-ジアザビシクロ[2,2,2]オクタンの過渡吸収測定 (アセトニトリル中、イオン液体中)

[参考文献]

Bull. Chem. Soc. Jpn. **1990**, *63*, 3385-3397

J. Phys. Chem. **1990**, *94*, 4540-4549

J. Phys. Chem. **1991**, *95*, 7253-7260

ポルフィリン-キノンの電子移動反応に対する

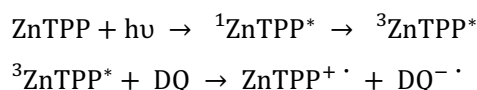
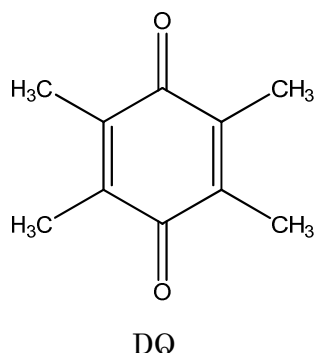
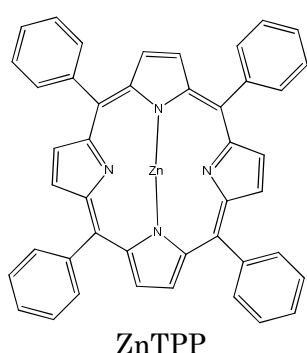
水素結合の効果

<序論>

光電子移動反応は、電子供与体と電子受容体を組み合わせ、光照射されることによって起こり、多くの分野で重要な役割を果たしている。一番身近な例を挙げると太陽光による光合成がある。また、生体内のたんぱく質や DNA においても電子移動反応は起こっており、水素結合が電子移動の速度に影響を及ぼすと考えられている。そこで本研究では、電子移動において簡単な系であるポルフィリン-キノンをを用いて、無極性溶媒中における過渡吸収スペクトルを測定し、電子移動反応における水素結合の効果と、そのメカニズムについて考察をおこなう。

<実験>

測定はすべて、亜鉛テトラフェニルポルフィリン(ZnTPP)、デユロキノン(DQ)および、溶媒としてテトラヒドロフラン(THF)を用いておこなった。過渡吸収スペクトル測定の際は ZnTPP 濃度を 0.1 mM, DQ 濃度を 2 mM に調整し、励起光波長には 532 nm を用いて測定をおこなった。また、水素結合の効果を知るための実験としては試料にメタノール(MeOH)を加え、波長 470 nm の減衰曲線の測定をおこなった。



<結果・考察>

図 1 は ZnTPP+DQ の過渡吸収スペクトルで、470 nm 付近の吸収は ${}^3\text{ZnTPP}^*$ によるものであると考えられる。また、600~700 nm にある幅広い吸収は $\text{ZnTPP}^{\cdot+}$ によるものであると考えられ、550 nm 付近は強いブリーチングのため測定できなかった。

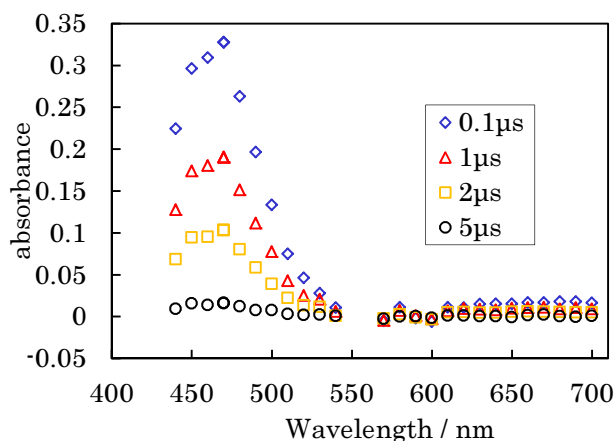


図 1. ZnTPP + DQ 過渡吸収スペクトル

図2は ZnTPP,DQ を混合した試料にそれぞれの濃度の MeOH を加えて測定した減衰曲線であり, MeOH を加えたことにより減衰に変化があることがわかる。その関係をまとめたものが表1であり, 濃度に対して速度定数 k をプロットしたものが図3である。水素結合存在下での電子移動の反応機構については, 水素結合と電子移動がほぼ同時に起こる協奏的反応と電子移動が起こってから水素結合を生成する段階的の反応が存在する可能性があることが述べられている。図4はそれぞれの場合について, アルコールの濃度に対して速度定数をプロットした図である¹⁾。本実験で得られた図3との比較から, THF 中の電子移動反応は段階的の反応で進んでいると考えられる。

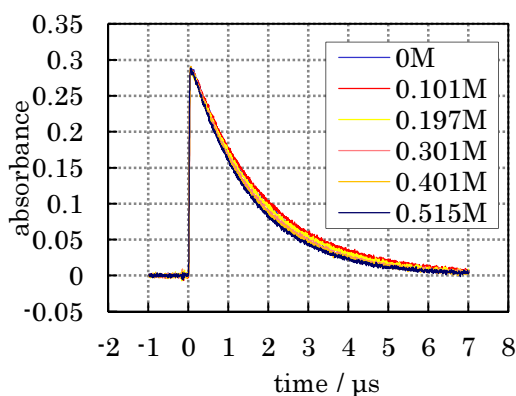


図2. ZnTPP + DQ + MeOH 減衰曲線

表1. MeOH 濃度における寿命, 速度定数 k

MeOH 濃度 / M	寿命 / 10^{-6} s	速度定数 k / 10^8 $M^{-1}s^{-1}$
0	0.173	2.91
0.101	0.184	2.75
0.197	0.170	2.96
0.301	0.163	3.11
0.401	0.157	3.22
0.515	0.153	3.30

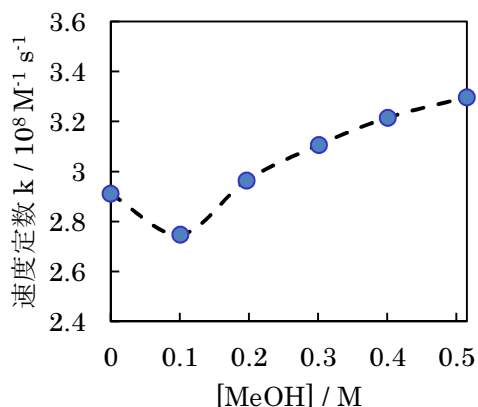


図3. 速度定数 k vs. [MeOH] プロット

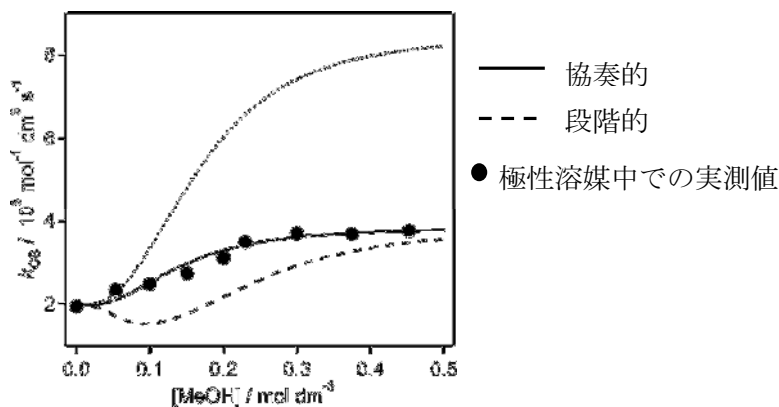


図4. 速度定数 k vs. [MeOH] プロット¹⁾

<今後の予定>

- ・加えるアルコールを変えて減衰曲線測定

<参考文献>

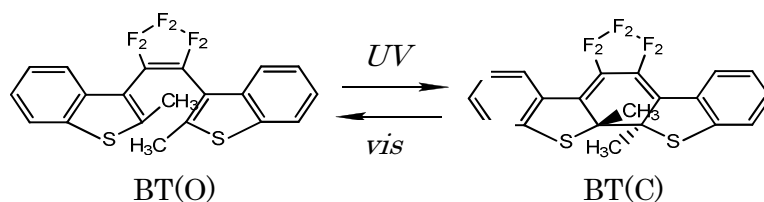
- 1) T. Yago, M. Gohoda, M. Wakasa, J. Phys. Chem. 2010, 114, 2476-2483

ジアリールエテン誘導体のフォトクロミック反応の研究

(埼玉大理工) ○村田龍太郎 矢後友暁 若狭雅信

【序論】1,2-ビス(2-メチルベンゾ[b]チオフェン-3-イル)ペルフルオロシクロペンテン(BT)のフォトクロミック反応(スキーム1)について、基底状態において閉環反応に寄与するアンチパラレル型(ap-BT)と、反応には無関係なパラレル型(p-BT)のコンフォメーションが存在し、環化反応は励起一重項を経由して、 10^{-15} 秒程度で完結することが明らかになっている^[1]。本研究では、三重項増感剤を用いた反応で、BTの閉環反応が励起三重項状態から進行するかを検討した。

【実験】BTの閉環反応を、Nd:YAGレーザーを励起光として、ナノ秒過渡吸収法によりメタノール溶液中で測定した。まず、第四高調波(266nm)により直接励起させることによって行った。次に三重項増感剤としてキサントン(Xn)を選択し、第三高調波(355nm)を用いてXnを励起させ、項間交差によって生じた $^3\text{Xn}^*$ からの三重項エネルギー移動により $^3\text{BT}^*$ を生成させ、励起三重項状態からの閉環反応の可能性を検討した。また、種々の三重項増感剤を用いて $^3\text{BT}^*$ の三重項エネルギーの値についても検討した。いずれの実験もサンプルはAr置換して行った。次に、一定の条件を満たす三重項増感剤を選択して、定常照射により $^3\text{BT}^*$ から閉環反応が進行するか否かが、過渡吸収法の結果と一致するかを検討した。



【結果と考察】BTの直接励起では、520nmに2成分の過渡吸収が観測された。短寿命成分は酸素により著しく消光されたが、長寿命成分の生成量に変化はなかった(Fig.1)。これは定常光照射でも確認できた(Fig.2)。短寿命成分は、光反応不活性の $^3\text{p-BT}^*$ 、一定成分はBT(C)と帰属した。

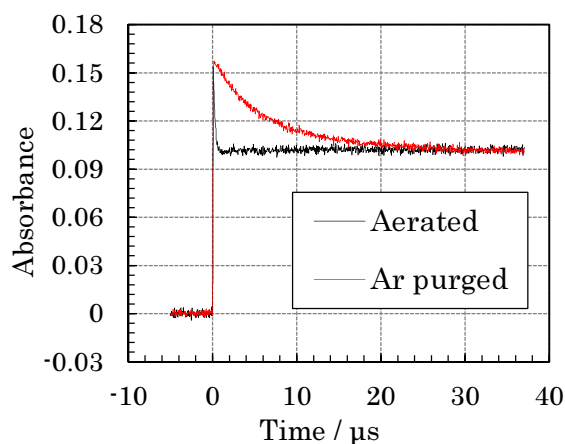


Figure 1. Transient absorption observed at 520nm for the direct excitation of BT ($1.4 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$).

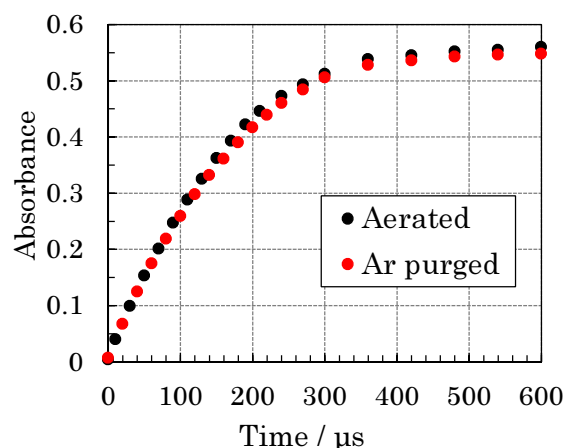


Figure 3. Absorption changes observed at 520nm under steady-state UV light irradiation at 310nm.

次に三重項増感反応では、Fig.3、4 に示すように 600nm における Xn の T-T 吸収の減衰が加速された。消光速度定数 k_q は $5 \times 10^9 / \text{s}^{-1} \text{mol}^{-1} \text{dm}^3$ と見積もられ、効率よくエネルギー移動が起きることを確認した。更に 520nm においては、 $^3\text{BT}^*$ の生成が確認された。

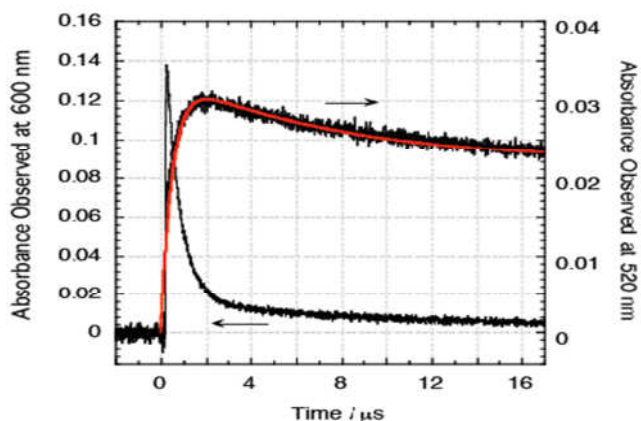


Figure 6. Transient absorption observed for the reaction of BT ($1.6 \times 10^{-4} \text{mol dm}^{-3}$) with Xn ($2.6 \times 10^{-3} \text{mol dm}^{-3}$) in methanol at 520nm and 600nm under argon atmosphere.

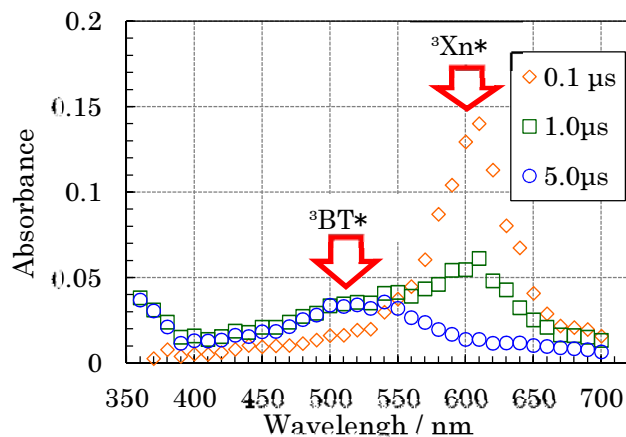
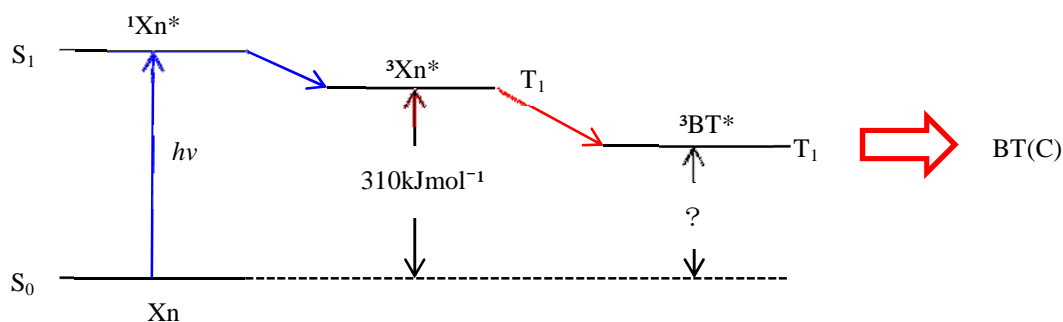


Figure 6. Transient absorption spectra observed for the triplet sensitization reaction of BT with Xn in methanol under argon atmosphere.

ここで、第三高調波(355nm)を励起光として用いた場合、BTも僅かに励起されてしまうので、ここまでの実験ではBTの濃度を制限する必要があった($0.5 \times 10^{-4} / \text{mol dm}^{-3}$)。従って、過渡吸収法においては k_q と BT の濃度の関係から、エネルギー移動が起こり BT(C) が生成したかを判断できない。そこで、BT(O) を直接励起できないような波長(380~420nm: これより長波長では BT(C) も励起される) に吸収をもつ三重項増感剤を選択し、 k_q から求められた BT の濃度で三重項エネルギー移動による閉環反応が起こるかを検討したところ、BT の励起三重項エネルギーは $200 \sim 225 \text{kJ mol}^{-1}$ と見積もった。



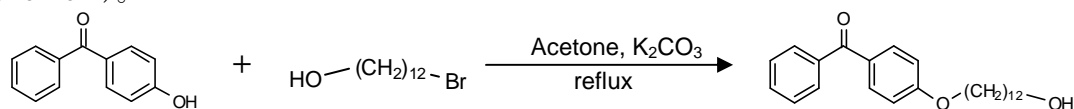
[今後の予定]

Xn からの三重項エネルギー移動は、p-BT、ap-BT 共に起きると考えるのが妥当である。この励起三重項状態を経由する反応は、 $^3\text{ap-BT}^*$ から進行するかを検討する必要がある。

イオン液体中でのベンゾフェノン連結化合物の光化学反応

【序】イオン液体 (ILs) はイオンのみからなる極性溶媒であり、有機溶媒に代わる新規な溶媒として注目されている。ILs 中では通常の有機溶媒中とは異なる結果となる報告があり、これは溶媒の粘度だけでは説明できないため、ILs には局所構造があるという可能性が考えられている。しかし、その局所構造の詳細は明らかになっていない。そこで本研究では、ILs 中のベンゾフェノン (BP) 連結化合物による分子内水素引き抜き反応をナノ秒過渡吸収測定法で観測し、磁場効果を利用して ILs の局所構造の評価を検討した。なお、用いた試料は①4-Hexyloxybenzophenone (BP-O-C₅-CH₃) ②4-Dodecyloxybenzophenone (BP-O-C₁₁-CH₃) ③BP - Dodecanol 連結化合物 (BP-O-C₁₂-OH) であり、さらに比較検討用には④4-Methoxybenzophenone (BP-O-CH₃) を用いた。また、ILs は *N,N,N*-Trimethyl-*N*-propyl-ammonium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide (TMPA TFSA) のみを使用した。

【実験】BP-O-CH₃ 以外の試料は全て合成した物で、例として BP-O-C₁₂-OH の合成スキームを載せる (Scheme 1)。



Scheme. 1 Synthetic routes for BP-O-C₁₂-OH.

TMPA TFSA は前処理として約 10^{-4} Torr で真空乾燥させた。ナノ秒過渡吸収法では、プローブ光としてキセノンフラッシュランプ、励起光として Nd:YAG レーザーの第四高調波 (266 nm) を用いた。TMPA TFSA に溶かした各試料を石英セルに入れて Ar バブリングした後、マグネット内に設置して測定を行った。

【結果と考察】Fig.1 と Fig.2 はそれぞれ TMPA TFSA 中の BP-O-C₁₁-CH₃ と BP-O-C₁₂-OH の過渡吸収スペクトルである (BP-O-C₅-CH₃ は割愛)。

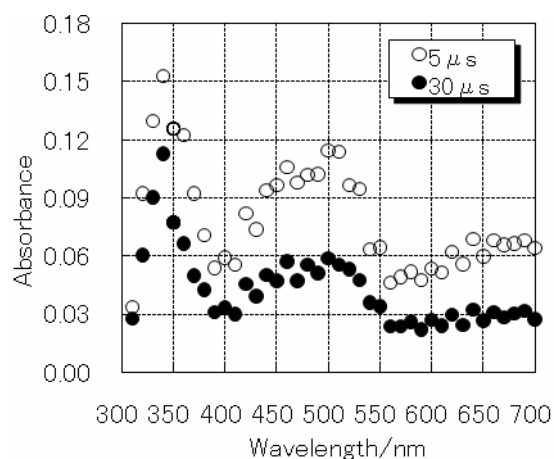


Fig.1 Transient absorption spectra of BP-O-C₁₁-CH₃ at room temperature at delay times of 5 μ s (○) and 30 μ s (●) after laser excitation.

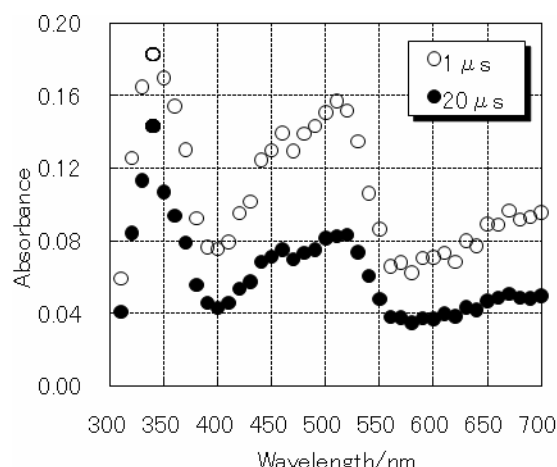


Fig.2 Transient absorption spectra of BP-O-C₁₂-OH at room temperature at delay times of 1 μ s (○) and 20 μ s (●) after laser excitation.

Fig.3 と Fig.4 はそれぞれ TMPA TFSA 中の BP-O-C₁₁-CH₃ と BP-O-C₁₂-OH の減衰曲線である。両方の試料とも減衰速度は比較的遅かった。

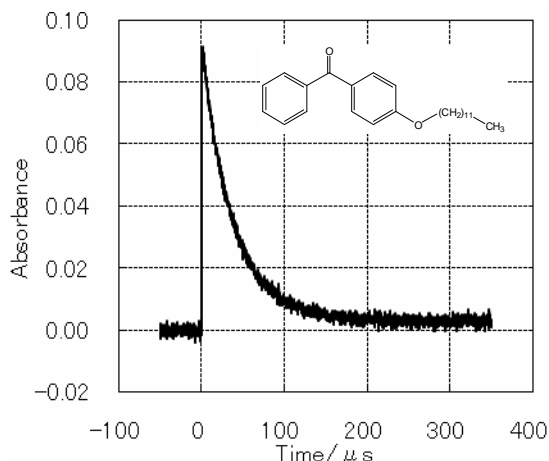


Fig.3 A(t) curve observed at 510 nm for BP-O-C₁₁-CH₃ in TMPA TFSA.

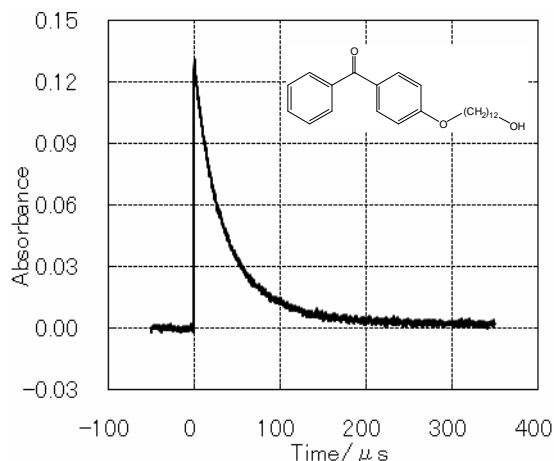


Fig.4 A(t) curve observed at 520 nm for BP-O-C₁₂-OH in TMPA TFSA.

また、それぞれの試料に対して磁場効果の測定を行ったが、明確な磁場効果を確認することはできなかった。次に、これらの結果を考察するために BP-O-CH₃ の過渡吸収結果と比較した。Fig.5 は TMPA TFSA 中の BP-O-CH₃ による減衰曲線である。BP-O-CH₃ は炭素鎖が短いため分子内水素引き抜き反応は起こらないので、減衰速度がほぼ同じであった BP-O-C₁₁-CH₃ や BP-O-C₁₂-OH でも分子内水素引き抜きが起こっていなかったと考えられる。

さらに、BP-O-CH₃ のアルコールからの水素引き抜き反応の速度を評価するために、アセトニトリル中でアルコール濃度依存性の測定を行った。アルコールにはエタノールを選択した。Fig.6 は反応速度定数をエタノールの濃度に対してプロットした図である。 $k_q = 1.9 \times 10^5$ となり、BP-O-CH₃ のアルコールからの水素引き抜き反応の速度は遅いと判断でき、よって磁場効果が観測できなかったと考えられる。

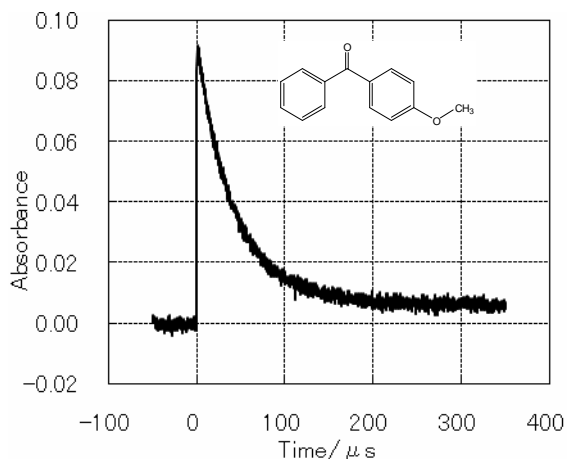


Fig.5 A(t) curve observed at 510 nm for BP-O-CH₃ in TMPA TFSA.

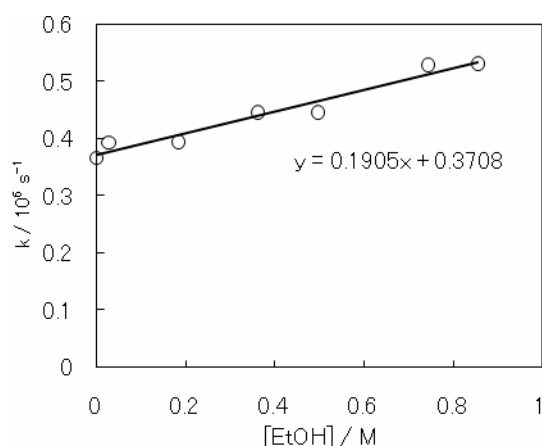
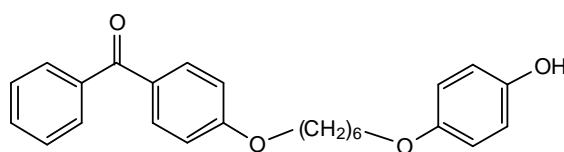


Fig.6 Ethanol concentration dependence of decay rate of BP-O-CH₃.

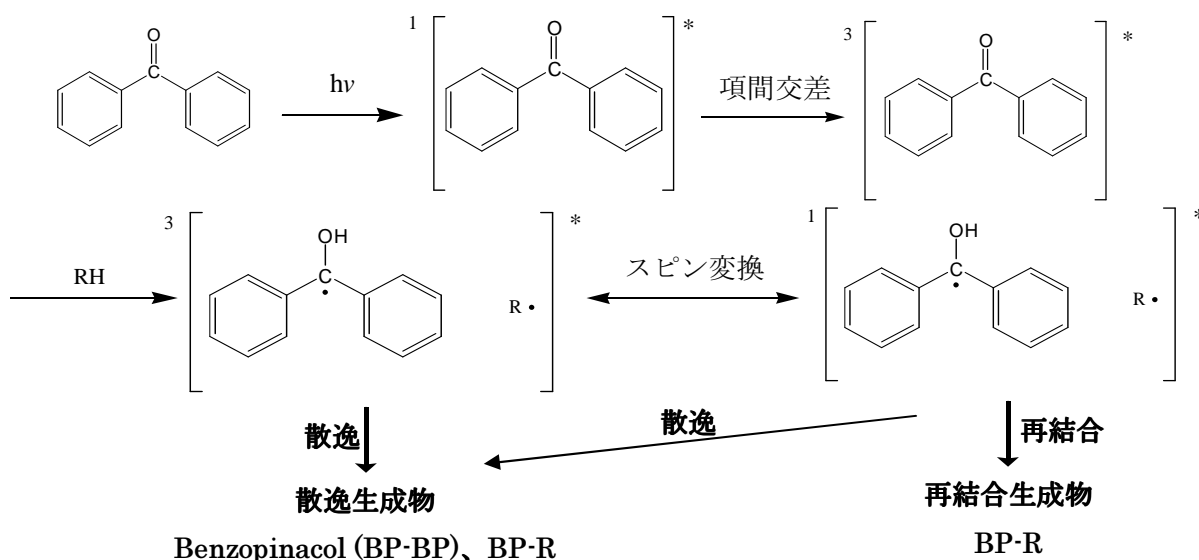
【今後】右図に示したベンゾフェノンとフェノールの連結化合物 (BP-O-C₆-O-PhOH) を用いて、検討を進めていく。



ベンゾフェノン光反応におけるパルスマイクロ波を用いた同位体濃縮法の検討

【序論】

三重項ラジカル対を形成する光化学反応は、磁場とマイクロ波を用いて制御できることが知られている。これは、磁場の印加によって三重項副準位の縮退の解けること、準位間のエネルギー差に相当するパルスマイクロ波を照射することに起因する。これを利用した同位体濃縮の可能性が示唆されているが、生成物分離の煩雑さから反応系選択が難しく、達成したとする報告例は無い。本研究では、三重項ベンゾフェノンによる、**Brij35** ミセルからの光誘起水素引き抜き反応に着目し、その散逸生成物であるベンゾピナコールを分離後、**ESI-MS** を用いて同位体比変化を追跡した。



【実験】

BP ($3.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$), Brij 35 ($5.0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$) の水溶液を ESR 試料管 ($\phi=0.75 \text{ mm}$) へ流速 0.1 ml/min で流し、Nd:YAG laser 第4高調波 266 nm の光を用いて光反応を進行させ、反応後の溶液を回収した。BP カルボニル位に ^{12}C を持つものを再結合を促進し、 ^{13}C を持つものを散逸生成物に濃縮できるように、 ^{12}C 中心ラジカルの共鳴周波数に相当するパルスマイクロ波を照射した。

回収した溶液は、Extrelut nt3 カラムに負荷させ、移動相にヘキサンを用いて Brij35 ミセルを除去した。その後、テトラヒドロフランを用いて GPC カラムでベンゾピナコールを単離した。

得られたベンゾピナコールのメタノール溶液を作成し、ESI-MS を用いて分子同位体比を測定し、Aldrich にて販売している試薬との比較、検討を行った。

【結果・考察】

下の図と表は、ESI-MS での測定結果、ピークの面積比を表わす。

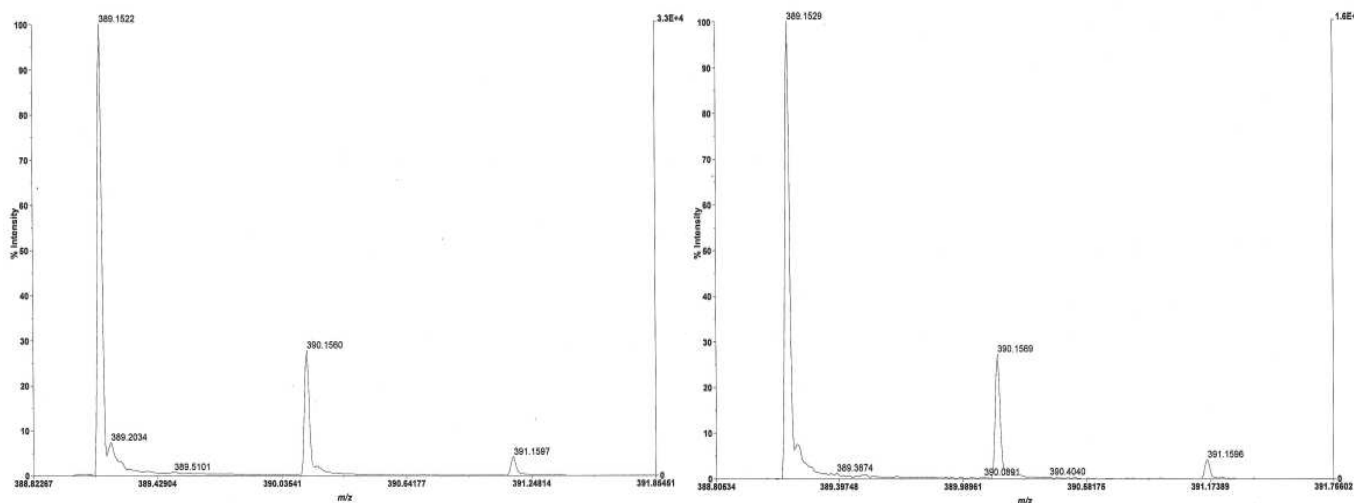


図1 ピナコール(市販)のシグナル

図2 ピナコール(反応)のシグナル

	市販	反応後
$^{12}\text{C}M$	32965	16010
$^{13}\text{C}M$	9158	4357
$^{13}\text{C}_2M$	1350	660

表1 ピークの面積

図のシグナルは左から、① ^{12}C のみを持つピナコール、② ^{13}C を1つ持つピナコール、③ ^{13}C を2つ持つピナコールのそれぞれに、ナトリウム($M=23$)が付加している。①②③にナトリウムが付加したものを、 $^{12}\text{C}M$ 、 $^{13}\text{C}M$ 、 $^{13}\text{C}_2M$ とおいた。

表における数字は測定で得られたシグナルの面積である。

データから $^{13}\text{C}M$ の同位体比変化を計算すると、

$$\delta(^{13}\text{C}M) = \left(\frac{(^{13}\text{C}M/^{12}\text{C}M)_{\text{反応後}}}{(^{13}\text{C}M/^{12}\text{C}M)_{\text{市販}}} - 1 \right) = -0.02 (\%)$$

となった。 ^{13}C の濃縮を予測していたが、希釈されてしまっている。原因として、磁場非印加時のものとして市販のピナコールを使用していることや、マイクロ波照射位置が真実正しいと言えるのか、などが考えられる。今後の実験で確かめていく予定である。

【今後の予定】

磁場の非印加時の反応生成物の関係でも、測定を行う。

非磁場印加時でもの希釈が起こるのであれば、マイクロ波照射位置の正誤を確認する。

また、試行回数が非常に少ないので、回数を重ねて精度の議論が行えるようにしたい。

マウス線維芽細胞の成長に対する強磁場の影響 Effects of high magnetic field up to 5 T on NIH3T3 mouse fibroblasts growth

°松井弘貴、坂井貴文、若狭雅信（埼玉大理工）
°Hiroki Matsui, Takafumi Sakai, Masanobu Wakasa
(Grad School of Science and Engineering, Saitama Univ.)
E-mail: s10mc126@mail.saitama-u.ac.jp

Abstract:

Effects of high magnetic fields up to 5 T were studied on the growth of NIH3T3 mouse fibroblasts. We have designed and developed an apparatus for exposing the fibroblasts to high magnetic field for a long time. In the apparatus, the mean temperature in the incubator could be controlled at $37 \pm 0.1^\circ\text{C}$ with 5% CO_2 . Cell growth rates were evaluated from counts of cell number. The rates and morphology of cell grown under 5 T of static magnetic field will be discussed.

Keywords: NIH3T3, Static magnetic field, super conducting magnet

【序論】

近年、電気技術の発展により強磁場を利用した分析装置が普及し、高磁場にさらされる機会が増加している。磁場を利用した装置の代表的なものとしてMRI (Magnetic Resonance Imaging) やNMR (Nuclear Magnetic Resonance) がある。これらの装置は研究、医療には欠かせないものである。装置を高感度にするためには磁場強度を上げる必要があるため、強磁場が生体に与える影響を考慮しなければならない。生体に対する磁場の影響は、静磁場・変動磁場・パルス磁場で様々な磁場強度、時間領域、実験対象としては微生物から哺乳類までの多方面から研究がされ報告されている。^[1] しかしそのメカニズムには不明な点が多く、データの再現性に欠けている。そのため、より多くの生体に対するデータが必要であると考えられる。

本研究では超電導磁石内部で長期間の細胞培養をおこなうことのできるガラス製インキュベーターを開発し、この装置を用いて人体と同じ哺乳類の細胞であるマウス線維芽細胞 NIH3T3 を強磁場下 (5 T) で培養した。細胞増殖と細胞形態の比較をおこなうことで細胞の成長に対する強磁場の影響の観察を目的とした。人体と同じ哺乳類の細胞を用いることで、この結果がより複雑な生物へのモデルになることが期待できる。

【実験】

5 T 超電導磁石内で長期間の細胞培養が可能な培養システムを開発した (Fig. 1)。ガラスを用いてインキュベーターを作製した (Fig. 2)。インキュベーターの外側にウォータージャケットを作製し、温水を通すことで内部温度を $37^\circ\text{C} \pm 0.1$ に調整した。 CO_2 5% は蒸留水を通すことで水分を飽和させてからインキュベーターに供給した。超電導磁石のボアは直径 60 mm と狭く、通常サイズのディッシュでは使用できないため、24 穴マルチウェルプレートにウェルごと切り離し、外径 19 mm の小型ウェルとして用いた。インキュベーターには 5 個のウェルが収納可能である。

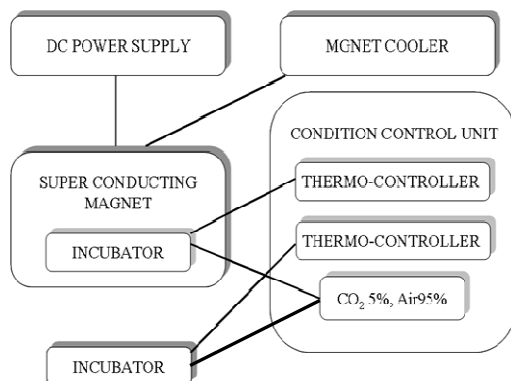


Fig 1. Scheme diagram of the exposure system.

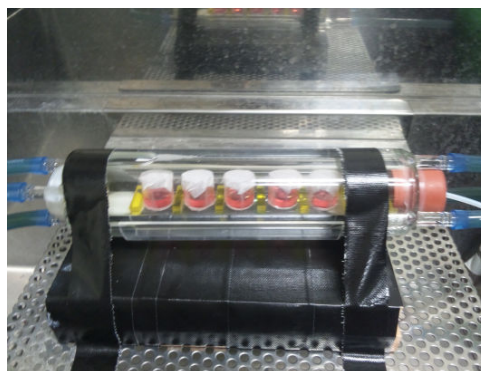


Fig 2. The glass incubator.

Dulbecco Modified Eagle's Medium (DMEM)にfetal bovine serum (FBS)を10%添加した培地中で培養した。細胞を 5×10^4 cells/cm²で外径19 mmのウェルに播種した。播種後、すぐにウェルを作製したインキュベーターに入れ、強磁場下で24時間の培養をおこなった。強磁場下で培養した細胞の細胞数の計数をおこない、磁場なしで培養した細胞の細胞数と比較した。また、同様に培養した細胞をギムザ染色液で染色をおこない、細胞形態を比較した。

【結果と考察】

インキュベーターには5個のウェルが設置でき、それぞれ位置での磁束密度、磁場勾配、磁気力の条件をTable 1に示す。

Table 1. The magnetic flux density and magnetic field gradient at the center of the exposure position.

Exposure position	Magnetic flux density (T)	Magnetic field gradient (T/m)	Field-gradient product (T ² /m)
0	5.0	0	0
1	5.2	12	62
2	5.5	0	0
3	5.2	26	135
4	4.4	42	184

細胞数に与える強磁場の影響は、磁場なしで24時間培養した細胞数 $N(0T)$ と強磁場下(B T)で培養した細胞数 $N(B$ T)の相対細胞数 $R(B) = N(B$ T) / $N(0$ T)で評価した。結果をFig 3に示す。

相対細胞数は磁気力の大きい位置で減少していた。磁束密度のみが高い位置では細胞数の変化は観測されなかった。発表当日には培養条件を変更した際の細胞数の変化、細胞形態の結果についても議論をおこなう。

【今後の展望】

磁場による影響が観測された細胞について、DNA解析をおこなうことで、強磁場がDNAのどの部分に影響を与えるかを解明する。

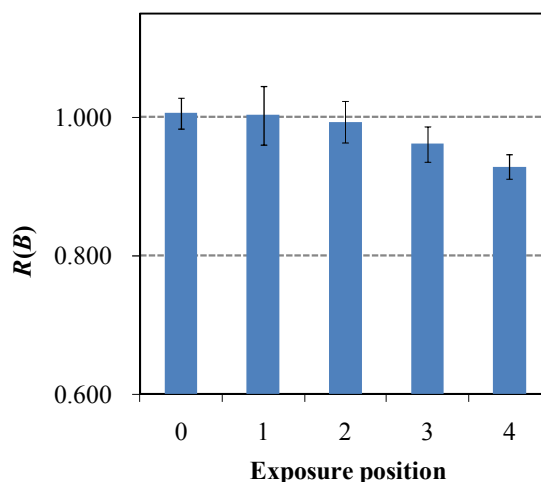


Fig 3. The effects of static magnetic field on cell number.

【参考文献】

[1] 上野照剛、重光司、岩坂正和 編：生体と電磁界(2003)