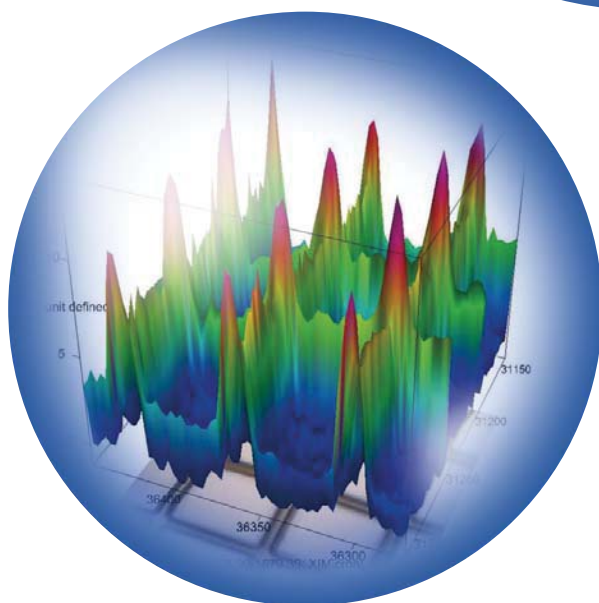
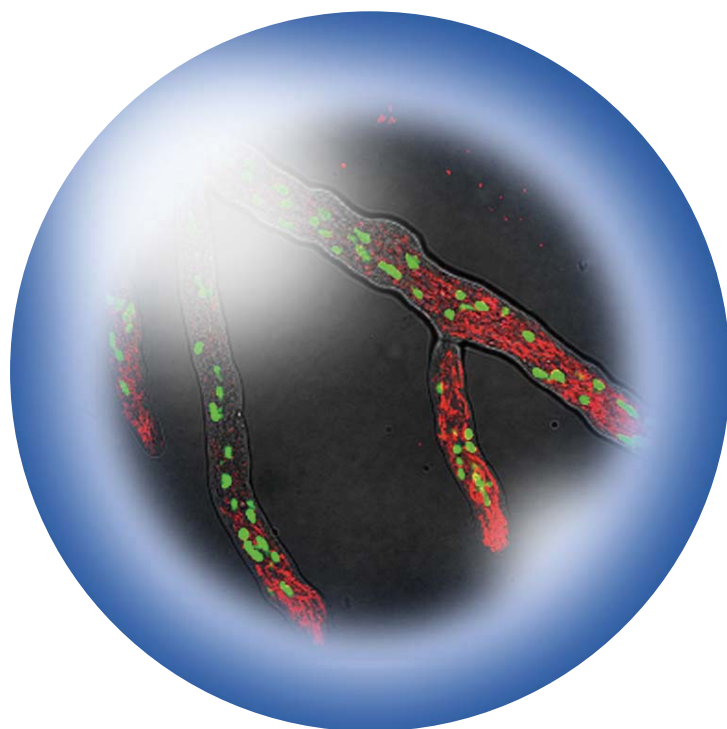
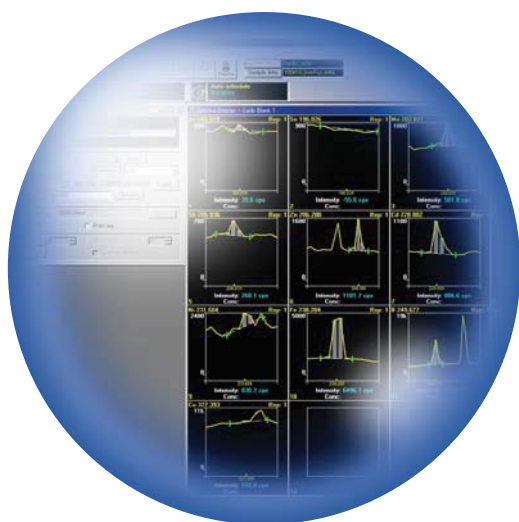


CACS FORUM

Comprehensive Analysis Center for Science, Saitama University



No. **1** 2010
CODEN: CFAOBY

科学分析支援センター 沿革

昭和 47 年 2 月	理工学部共通機器運営委員会発足
55 年 4 月	分析センター設置 須甲鉄也学長 センター長事務取扱に就任
5 月	分析センター研究委員会発足 理工学部共通機器運営委員会廃止(10 月)
6 月	分析センター管理委員会発足
7 月	理学部 化学科 海老根誠治教授 センター長に就任
57 年 7 月	工学部 応用化学科 野平博之教授 センター長に就任
59 年 7 月	理学部 化学科 守永健一教授 センター長に就任
60 年 4 月	分析センター建屋新営(開所式:4 月 18 日)
61 年 7 月	工学部 応用化学科 西久夫教授 センター長に就任
62 年 10 月	パーソナルコンピュータを用いて掲示板(BBS)を応用した設備予約システムを運用開始
63 年 4 月	理学部 化学科 星野正松教授 センター長に就任
平成 2 年 4 月	工学部 応用化学科 三田村孝教授 センター長に就任
6 月	分析センター創立 10 周年事業(6 月 28 日)
4 年 4 月	工学部 応用化学科 三田村孝教授 センター長に再任
6 年 3 月	液体窒素貯蔵タンク設置
4 月	工学部 機械工学科 河西敏雄教授 センター長に就任
7 年 3 月	設備予約システムの更新(インターネットに対応)
8 年 4 月	理学部 基礎化学科 恒次丈介教授 センター長に就任
9 年 3 月	国立大学機器・分析センター会議 設立予備会議 世話大学 筑波大学・千葉大学・埼玉大学)
9 月	第 1 回国立大学機器・分析センター会議開催
10 年 4 月	工学部 応用化学科 時田澄男教授 センター長に就任
9 月	分析センターホームページの暫定運用開始
11 年 11 月	分析センターホームページの本格運用開始
12 年 4 月	理学部 基礎化学科 吉岡道和教授 センター長に就任
13 年 4 月	WEB 対応の予約システム稼働開始
11 月	第 5 回国立大学機器・分析センター会議開催
14 年 4 月	理学部 基礎化学科 佐藤勝教授 センター長に就任
15 年 4 月	総合科学分析支援センターに改組 アイソトープ実験施設を統合 動物飼育室を統合
16 年 4 月	工学部 応用化学科 廣瀬卓司教授 センター長に就任
17 年 1 月	総合研究機構 科学分析支援センターに改組

18 年 4 月	理工学研究科 物質科学部門 廣瀬卓司教授 センター長に再任 廃液処理施設を統合（環境分析分野）
19 年 4 月	理工学研究科 生命科学部門 井上金治教授 センター長に就任
20 年 4 月	理工学研究科 生命科学部門 円谷陽一教授 センター長に就任
22 年 4 月	理工学研究科 物質科学部門 石井昭彦教授 センター長に就任

目 次

《巻 頭 言》

科学分析支援センター設立30周年を迎えて	学長 上井 喜彦	1
科学分析支援センター設立三十年に向けて	総合研究機構長 川橋 正昭	2
科学分析支援センターの設立30周年にして	理工学研究科長 山口 宏樹	3
科学分析支援センター設立30周年に思うこ	理学部長 中林 誠一郎	4
科学分析支援センター創立30周年を迎えて	工学部長 佐藤 勇一	5

《30周年記念講演》

炭素 π 電子系骨格にスズや鉛を有する芳香族化合物の合成, 構造, 及び反応	理工学研究科物質科学部門 斎藤 雅一	6
構造・形態制御による機能性無機材料の合成	理工学研究科物質科学部門 小林 秀彦	10

《マイレビュー》

センター機器を用いた研究 ー特に単結晶X線解析装置	科学分析支援センター長 石井 昭彦	19
プラズマ重合反応で形成された非磁性マトリクスを有するグラニューカー軟磁性薄膜	理工学研究科物質科学部門 柿崎 浩一 神島 謙二 平塚 信之	23
低温・低真空走査電子顕微鏡による植物組織・細胞の観察	教育学部生物研究室 金子 康子	27
溶媒による立体制御を利用したジアステレオマー塩法による光学分割法の開発	理工学研究科物質科学部門 小玉 康一 木村 友理亜 安武 幹雄 廣瀬 卓司	29
シアノバクテリアの二種類のシャペロニン (GroEL) における機能分化	理工学研究科生命科学部門 仲本 準	33
分析支援センターの分析機器に支えられた研究	理工学研究科物質科学部門 長谷川 登志夫	37
光合成活性に応じた転写調節に関わる転写制御因子の解析 ー質量分析装置Autoflex IIIを用いてー	理工学研究科生命科学部門 日原 由香子	39
サイクル型SECによるチオシアロシド糖鎖の精製	理工学研究科物質科学部門 松岡 浩司	42
合成フッ素マイカ層間に固定化したイミノピリジン鉄錯体による原子移動型ラジカル重合	理工学研究科物質科学部門 近藤 隆司 大嶋 正明 黒川 秀樹 三浦 弘	46

《forum in FORUM》

埼玉大学科学分析支援センター設立30周年によせて	理工学研究科博士前期課程2年 桑原 拓也	50
埼玉大学科学分析支援センター発足三十周年によせて	理工学研究科博士後期課程3年 谷川 智春	51

科学分析支援センターと学生との関わり	理工学研究科博士後期課程2年	松下 智昭	52
分析センターの機器を使って	理工学研究科博士後期課程1年	山口 雄規	53
核磁気共鳴装置 (AVANCE300, 500, 500T)	科学分析支援センター	藤原 隆司	54
顕微赤外分光光度計 HYPERION3000	科学分析支援センター	藤原 隆司	56
液体クロマトグラフ質量分析計 (NanoFrontier eLD)の紹介	科学分析支援センター 工学部応用化学科	安武 幹雄 新美 智久 設楽 浩明	58
共焦点レーザー顕微鏡FV-1000D	科学分析支援センター	畠山 晋	60
高輝度CCD型単結晶構造解析装置 (SMART APEX II ULTRA)	科学分析支援センター	藤原 隆司	62
分析・低温低真空走査型電子顕微鏡システム	科学分析支援センター	徳永 誠	64
超高分解能走査型分析電子顕微鏡	科学分析支援センター	徳永 誠	66
透過型分析電子顕微鏡	科学分析支援センター	徳永 誠	68

《セミナー》

理数系教員指導力向上研修 埼玉大学2009 「物質と生命の多様性を解き明かす理科教育」	科学分析支援センター	是枝 晋	70
X線回折による無機材料の解析と新規材料の探索	科学分析支援センター	安武 幹雄	72
シングルセルPCRセミナー	科学分析支援センター	畠山 晋	73
液体クロマトグラフ質量分析計セミナー	科学分析支援センター	安武 幹雄	74

《センターより》

廃液処理施設だより	科学分析支援センター	中村 市郎 三田 和義 奥墨 勇	75
平成21年度実験用動物慰霊式	科学分析支援センター	畠山 晋	79
平成21年度機器等使用研究業績			80
平成21年度活動状況報告			89
センター会議委員名簿			95
平成21年度機器等利用実績			96
外部依頼分析案内			
賛助企業			
編集後記			
最後にセンター長より			

表紙の写真の説明

右上 試料:アカパンカビ菌糸

測定機器:共焦点レーザー顕微鏡 FV1000-D

緑:細胞核 (GFP標識ヒストンH1)

赤:ミトコンドリア (Mitotracker[®] Red)

理工学研究科 博士後期課程在籍 倉島公憲氏 提供

左上 試料:有害金属測定用硝酸1mol/L溶液

測定機器:誘導結合プラズマ発光分光分析装置 OPTIMA 5300DV

右下 試料:アラミド繊維のメッシュ

測定機器:顕微赤外分光光度計 Hyperion3000

科学分析支援センター設立 30 周年を迎えて

学長 上井 喜彦

埼玉大学科学分析支援センターは、1980 年 4 月 1 日に設立された分析センターが母体となっている。この分析センターが 2003 年に総合科学分析支援センターに改組され、2005 年に再度の改組で総合研究機構に属する科学分析支援センターとなって、今日に至っている。今年は分析センターの設立から数えて丁度 30 年目になるわけであり、私は心からお祝いを申し上げたい。

歴史を振り返ると、分析センターは、物性測定用の高価な分析機器を集中管理して全学的な有効活用を進め、もって理系・工系の研究と教育の高度化に資するという主旨のもとに設立された学内共同利用施設であり、同種の施設としては全国で 3 番目の設立と聞いている。この分析センターはわずかの分析機器で出発したが、長年にわたって機器の新規導入・更新に努めるとともに、2 度の改組によって名称を変え、分析分野を拡大してきた。現在の科学分析支援センターは、機器分析分野、生命科学分析分野、環境分析分野という 3 分野構成によって運営され、分析機器は 37 機種が稼動しているのである。ここに至るには、関係する教員、職員の方々の並々ならぬご苦勞があったと推察する。私は、そのことに対して深甚の敬意を表したい。

30 年間の変化は大きい。センター機能もそうである。科学分析支援センターは、学内共同利用施設として、本学における研究と教育の発展に寄与してきたが、それに加えて、地域社会に開かれたセンターという性格をも兼備し、その機能を発揮するようになってきた。利用者の便宜と機器予約の平等性を図るための Web 対応の予約システムは、すでに 20 年以上前に導入されているが、科学分析支援センターは外部からの分析依頼も受けている。そして、学内の教職員・学生向けに加えて、外部向けに、様々なガイダンスやセミナー、見学会を行っている。珍しいところでは、高度な分析機器を使った、高校の先生向けの実習講座の開催がある。さらに、センターが独自に外部機関との共同研究・外部資金導入に取り組むという、新しい試みも始まっている。私は、こうした活動のために重ねられてきた教職員の方々の努力に対し、心から感謝申し上げたいと思う。

本年、国立大学法人は第 2 期中期目標期間に入ったが、国の財政事情はまことに厳しい。この状況はしばらく続くと考えられる。科学分析支援センターの運営にとっては、機器の新規購入・更新や、施設と機器の維持管理にあたる人手の確保など、解決を要する問題の重さは従来にも増して大きくなるだろう。しかし、科学分析支援センターには、30 年の伝統と経験を活かし、知恵を絞って、是非とも今以上に利用しやすいセンターとして発展してもらいたい。関係者の皆様のご協力をお願いする次第である。

科学分析支援センター設立三十年に向けて

総合研究機構長 川橋 正昭

埼玉大学科学分析支援センターの前身である埼玉大学分析センター設置の経緯については、埼玉大学五十年史にその詳細が記載されている。1980 年(昭和 55 年)に、「現代科学の研究に不可欠な高性能の大型分析機器等を効率よく集中管理し、学内における研究および教育のための共同利用に供すると共に、分析技術の研究・開発を行う」ことを目的として、文部省令により設置された。その後、法人化により省令施設でなくなることを受け、総合研究機構に所属し、名称も科学分析支援センターと変更されたが、学内における基本的位置付けと役割は維持されて今日に至っている。

この間、30 年にわたる歴代センター長およびセンター教職員の並々ならぬご尽力により、設置目的に沿って着実に成果を上げてきており、他大学における同様のセンターの中でも際立った発展を遂げてきている。特に近年、設備マスタープランに基づく新たな分析機器等の導入、旧型機種 of 更新等が進み、設備面でも一新されてきており、これらセンター設備を利用した研究教育活動により、益々優れた研究成果および教育の成果が生まれることが期待されている。

科学分析支援センターの新たな活動としては、首都圏北部 4 大学(茨城大学、宇都宮大学、群馬大学、埼玉大学)の連携協定に基づき、各大学が保有する分析機器等を相互に利用する仕組みがスタートしており、さらに広い分野の研究推進に資するものと期待される。また、国立大学としての使命である、開かれた大学として地域に貢献する観点から、一部機器の公開利用が推進されており、地域の期待も高まっている。

学内共同利用センターである科学分析支援センターは、基礎研究の支援及び教育支援としての側面が強いことから、世界レベルの研究推進および高度な人材の育成に必要な整備を引き続き進めていくことが重要である。一方で、厳しい財政的状況の中で、少なからず全学的な支援がなされている以上、センターおよびセンター利用者の研究成果に対する評価がなされることも必然であり、高い評価を維持することが、センター整備を進める条件となることも当然である。

30 年の節目を迎え、益々センターが活性化され、有効活用されていくことを期待するとともに、センター整備についての最終的責任を担うものとして、引き続き努力していく。

科学分析支援センターの設立 30 周年にして初めて・・・

理工学研究科長 山口 宏樹

埼玉大学総合研究機構の下にある科学分析支援センターが、昭和 55 年に分析センターとして設立されて以来、30 年を迎えられたとのこと、誠にご同慶の至りです。

私ごとで恐縮ですが、大学教員としてのキャリアをスタートさせたのが昭和 55 年、埼玉大学には昭和 56 年 11 月に着任しています。ほぼ同時期に埼玉大学において、センターと一緒に歩んできたことになりますが、私の研究分野もあって、これまでは全くと言っていいほど縁がありませんでした。これを機に、ホームページでいろいろと勉強して、初めて知ったことがほとんどです。科学分析支援センターの英語名称が Molecular Analysis & Life Science Center^{※編者注}であることも改めて知り、とても新鮮に感じた次第です。その機関誌である MaLS FORUM の巻頭言を Vol.1 から Vol.7 (最新号) までずっと拾い読みしてみますと、科学分析支援センターの歴史は年々老朽化する機器のメンテと更新への努力、経費削減を含めた運営の合理化のように見えます。どこの大学でも同じ問題を抱えているとの苦労が淡々と述べられていました。設備概算要求や補正予算による手当、教育研究高度化支援経費の適用などで、この 2 年は多少なりとも問題の解決が図られたように思いますが、今後も、全学的な設備マスタープランに基づいて、粛々と充実を図っていく他はなさそうです。

理工学研究科は平成 18 年 4 月に重点化を果たし、それまで理学部と工学部に属していた教員を研究部に集約しましたが、科学分析支援センターとは切っても切れない関係にあります。センター長は理工学研究科教授が兼務し、スタッフの教員もすべて理工学研究科を母体としています。また、分析機器測定指導者には理工学研究科物質科学部門、生命科学部門等の教員が数多くその名前を連ねています。それ以上に、センターの主要ユーザーは理工学研究科の教員や学生です。センターは組織として独立した存在であるものの、理工学研究科としては、これまで以上に連携を強めて科学分析支援センターの運営・充実をバックアップしていきたく考えます。

研究の成果は用いる機器等の良し悪しに大きく依存することが多いかと思います。一方で、そこそこの機器を用い、その性能の足りない部分は知恵で補って同等以上の成果を出す、そのほうが問題の本質を掴め、問題解決能力を備えた人材の育成に一層寄与する場合があることも事実ではないでしょうか。機器の性能によりできることできないことの差、研究の効率の差は歴然ですが・・・このような観点からも科学分析支援センターの苦悩が見え隠れしますが、埼玉大学で所有している機器の能力を最大限に活用して、最大限の研究成果につなげようとするセンターのこれまでの努力と意欲に改めて敬意を表します。

※ 平成 22 年 4 月 1 日より科学分析支援センターの英語名称は「Comprehensive Analysis Center for Science, Saitama University」に変更されております。

科学分析支援センター設立 30 周年に思うこと

理学部長 中林 誠一郎

埼玉大学科学分析支援センターが設置以来 30 年を迎えられたとのこと、心よりお祝い申し上げます。私こと、埼玉大学に着任して 15 年になりますが、これより 2 倍も長い歳月ということになります。そこには様々な創造と奮闘の歴史があったことでしょう。そのお蔭で現在、科学分析支援センターは、埼玉大学のサイエンスにおいて欠くことのできない重要な役割を担っており、私が学部長を務めております理学部では、5 つの学科のうち 4 つの学科が科学分析支援センターの機器や施設を利用し、学生の教育と教員の優れた研究成果に結びついております。ここに至るまでの、科学分析支援センターの皆様のご努力に、慎んで敬意を表したいと思います。

我々自然科学に携わる研究者には、大型分析機器や特殊な設備・施設を用いることが必要であることが多く、そのような機器・設備等が身近にあることが理想的であります。このことは研究の進度を大きく左右する要因となります。大型分析機器や実験設備は導入コストがたいへん高額になりますので、個人の研究者レベルで導入することは簡単にはできません。よって教育・研究のために導入された機器・設備は学内の多くの人に開放され、有効に使っていただくのが良いということになります。この共同利用の考えは、今や常識的になっており、文部科学省も推奨しているものですが、私が驚いたのは、40 年近くも昔に、この埼玉大学では学部学科の垣根を越えて機器を共同利用していたという事実が存在したことです。学部学科にはそれぞれ独特の文化があるため、実現は容易ではなく、時間をかけた慎重な議論がなされたものと推察しております。そのノウハウが、30 年前の分析センターの設置に生かされ、やがてアイソトープ実験施設、動物飼育室などを取り込み、現在では埼玉大学のサイエンスに関わる機器分析、生命科学、廃棄物の処理・薬品管理などの多くの業務を担う科学分析支援センターとして結実したようです。

30 年という節目の年である現在、若手研究者の育成や大学における科学教育・研究の遂行において厳しい時代を迎えようとしています。この時代の荒波に翻弄されることなく、我々は常に良質の教育・研究を行い、自然科学を発信し続けなければなりません。改めて科学分析支援センターの力強い「支援」をいただけるように、今一層のソフト、ハードの充実を願っております。

科学分析支援センターのように共同利用機器や施設を維持管理・運用する部局を、英語で“shared core”と呼ぶそうです。これからも埼玉大学のサイエンスの“core”として、ますます発展されますことをお祈り申し上げます。

科学分析支援センター創立 30 周年を迎えて

工学部長 佐藤 勇一

昭和 55 年に分析センターを設立してから 30 周年を迎えることができましたことに、今日にいたるまでご尽力されました多くの先生、職員の皆様に心から御礼申し上げたいと思います。かつて、理学部化学科下沢隆先生(現名誉教授)が、ハーバード大学の化学教室では大型の分析機器全てを一室に集め、一人の研究者と数名の技官で管理していることを見聞され、各研究室がばらばらに維持管理するよりは化学教室が共同で利用した方が能率も良く経済的であることを実感されたのが支援センター設立の端緒と伺っております。ご承知のように昭和 48 年に、大型の分析機器数台を運営する共通機器運営委員会が発足し、分析センターの母体となりました。埼玉大学の分析センターは他の国立大学にさきがけての設置であり、さらに、その運営および活動状況は他の大学の見本となり多くの見学者が訪れました。分析センターは設立されたものの、当初は建物がなかったために分析機器は各学科で大切に維持管理されていたようです。5 年後の昭和 60 年 1 月に新建屋が完成し、ようやく広いスペースが確保されました。設立当初からの機関誌を読み返してみますと、関係された先生方の喜びが当時の文章から伝わって参ります。

着想と実績により他の国立大学よりも早く分析センターを設立することができたものの、建屋がなく十分に共同利用の機能を効率よく果たすことが難しく、次いで、新建屋が完成し十分と思われた広さを確保したものの、今度は十分な人員を確保することが難しくなるなど様々な問題が生じましたが、関係する教職員による多大なる奉仕的活動で分析支援センターは問題を解決しながら運営されてきました。例えば、分析機器を使用するための予約に不便が生じるようになりましたが、これもネットワークを利用した予約システムを開発して解決されたようです。近年は人員のみならず、装置の設置スペースの狭隘化の問題も生じてきておりますが、関係教職員のたゆまぬ尽力により、様々な問題を解決しながら分析支援センターの活発な活動が今日まで続いてきております。私達はこう言った関係者のご努力を忘れてはならないと思います。

分析支援センターは学内の研究教育支援に加え地域からの依頼分析にも応える活発な活動を行ってきております。昨年は新しい分析機器が導入され、機器の更新も進んでいます。今後とも科学分析支援センターの更なる発展を願っております。

炭素 π 電子系骨格にスズや鉛を有する芳香族化合物の合成、構造、及び反応

大学院理工学研究科物質科学部門 斎藤 雅一

Department of Chemistry

Masaichi SAITO

筆者は 1996 年 10 月に埼玉大学に着任して以来、科学分析支援センター(以下、分析センターと略す)の機器に全面的に助けられながら研究を行ってきた。一時間おきに目覚まし時計をかけながら機器の隣りで眠り、夜通し測定をしたことは何度もあるし、閑散とした土日の分析センター内で、我が物顔で機器を独占したこともある。他核 NMR をプローブ交換なしで測定できるようになった時は、ほとんど夢を見ているような幸せな気持ちになった。さらに、学生の頃には測定に一週間かかるような経験もしている X 線構造解析が数時間で終わるような機器が導入された時には、幸せな気分を通り越して、よりよい研究を産み出さなくてはならないという使命感が強くなった。そのような恵まれた研究環境を与えてくれた分析センター及びわがままを聞いて下さった職員の方々に感謝しつつ、分析センター30 周年に寄せ、筆者の研究の一部を紹介したい。

1. 序論

ベンゼンが 1825 年に Faraday によって単離され、1865 年に Kekulé にその構造が提案されて以来、芳香族化合物は化学の範疇を超え、今日では科学全般にわたる重要な化合物群の一つとして認知されている。しかし、チオフェンにおける硫黄などの一部の例外を除くと、芳香族化合物の骨格を構成する元素は第 2 周期の元素に限られていた。そこで、骨格炭素を同族で高周期の元素に置き換えると、芳香族性がどのように変化するのかに興味を持たれる。このような素朴なかつ根本的な疑問を解決すべく、これまでに多くのケイ素やゲルマニウムを炭素 π 電子系骨格に組み込んだ化合物の合成が試みられている。特にシクロペンタジエニルアニオンの炭素をケイ素及びゲルマニウムに置き換えた化合物の合成研究は、1990 年の最初の報告⁽¹⁾を皮切りに飛躍的に進み、合成された多くの化合物に芳香族性が発現していることがわかっている⁽²⁾(Chart 1)。しかし、筆者らが研究を始めた 2000 年当初、さらに高周期のスズや鉛を炭素 π 電子系骨格に組み込んでも芳香族性が発現するかどうかはわかっていなかった。そこで、シクロペンタジエニルアニオンのスズ及び鉛類縁体の合成を目指した研究に着手した。

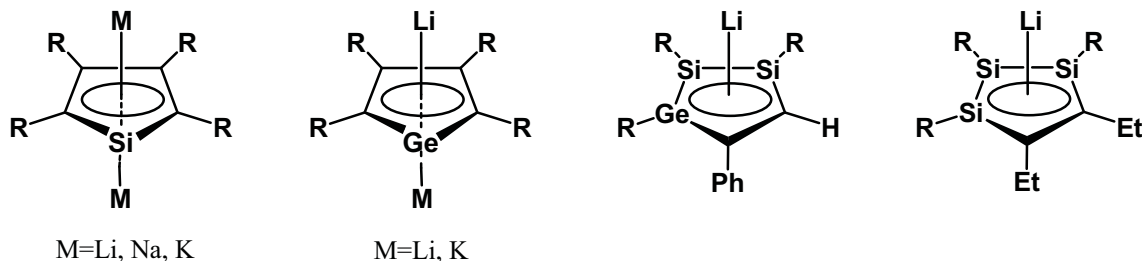


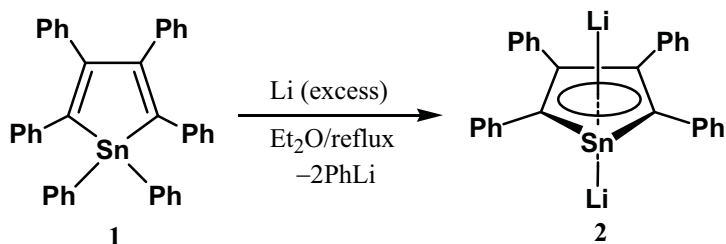
Chart 1 芳香族性を有するシクロペンタジエニルアニオンの高周期類縁体

2. 結果と考察

(a) ジリチオスタンノールの合成と芳香族性

エーテル中、ヘキサフェニルスタンノール $1^{(3)}$ に過剰量のリチウムを作用させたところ、ジリチオスタンノール 2 とフェニルリチウムの混合物を得た。そこで、この混合溶液を加熱還流させたところ、フェニルリチウムはベンゼンへ

と完全に分解し、ジリチオスタンノール **2** を単離することに成功した⁽⁴⁾(Scheme 1).



Scheme 1 ジリチオスタンノール **2** の合成

2 の X 線構造解析を行ったところ、**2** のスタンノール環は平面で、しかも炭素－炭素結合交替がなかった(Figure 1). 従って、**2** はかなりの芳香族性を有していることが示唆された. 最終的に理論計算も併用し、ジリチオスタンノール **2** が炭素 π 電子系骨格にスズを有する初めての芳香族化合物であることを明らかにした^(4b).

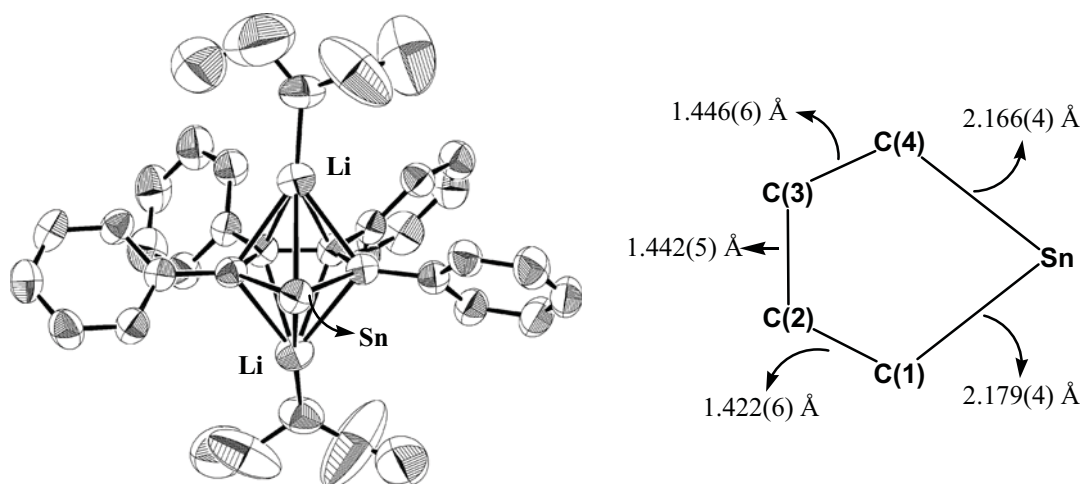
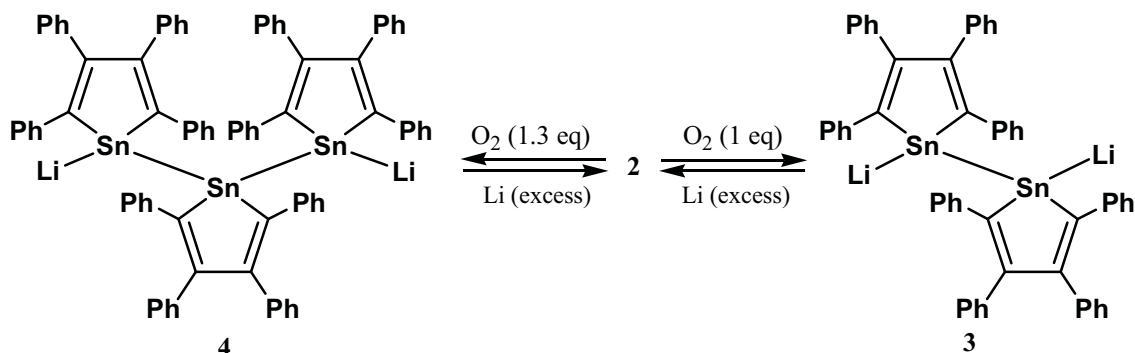


Figure 1 ジリチオスタンノール **2** の ORTEP 図(確率 40% に設定された熱振動楕円体)とスタンノール環内の炭素－炭素結合長

(b) ジリチオスタンノール **2** と酸素の反応

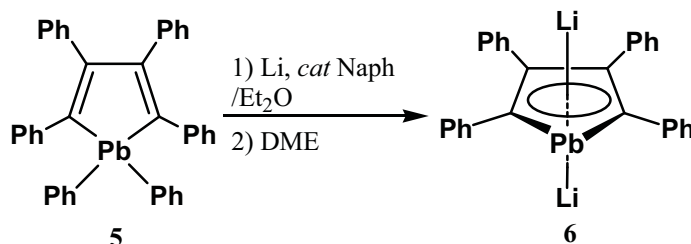
ジリチオスタンノール **2** の反応性を調べる過程で、酸素との興味深い反応を見い出した. ジリチオスタンノール **2** に 1 当量の酸素を作用させたとこ、反応はきれいに進行し、ほぼ定量的に 1,2-ジリチオジスタンノール **3** が得られた⁽⁵⁾(Scheme 2). この反応は酸素の当量に敏感らしく、1.3 当量の酸素を作用させると 1,3-ジリチオトリスタンノール **4** が得られ⁽⁶⁾、過剰量の酸素を作用させると、複雑な混合物が得られた(Scheme 2). **3**, **4** に過剰量のリチウムを作用させると、定量的にジリチオスタンノール **2** が再生したことから、これらは可逆な酸化・還元系を構築していることがわかった.



Scheme 2 ジリチオスタンノール **2** の酸化反応

(c) ジリチオプレンボールの合成と芳香族性

芳香族性の概念がスズの系にまで拡張されたので、次なる興味は最高周期の鉛を炭素 π 電子系骨格に組み込んだらどうなるか、ということであった。そこで、エーテル中、ヘキサフェニルプレンボール **5**⁽⁷⁾ に過剰量のリチウムを作用させ、ジリチオプレンボール **6** を合成した⁽⁸⁾(Scheme 3)。



Scheme 3 ジリチオプレンボール **6** の合成

6 のX線構造解析を行ったところ、**2** の場合と同様に、プレンボール環は平面で、しかも炭素-炭素結合交替がなかった(Figure 2)。従って、**6** はかなりの芳香族性を有していることが示唆された。最終的に理論計算も併用し、ジリチオプレンボール **6** が炭素 π 電子系骨格に鉛を有する初めての芳香族化合物であることを明らかにした⁽⁸⁾。

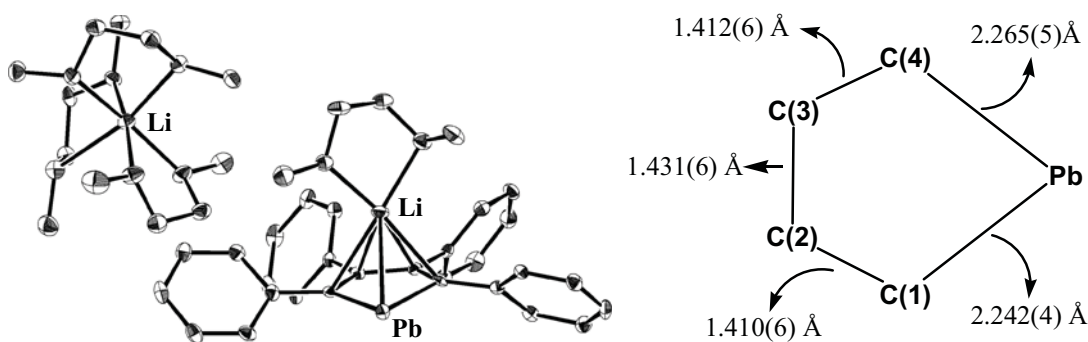


Figure 2 ジリチオプレンボール **6** の ORTEP 図(確率 40% に設定された熱振動楕円体)とプレンボール環内の炭素-炭素結合長

3. まとめ

ジリチオスタンノール **2** 及びジリチオプレンボール **6** の合成に成功し、これらが炭素 π 電子系骨格にスズ及び鉛を有する初めての芳香族化合物であることを明らかにした。即ち、芳香族性の概念がスズのみならず第 6 周期元素の鉛の系にまで拡張され得ることを初めて明らかにした。

4. 謝辞

本成果は多くの学生の献身的な努力によって達成されました。特に、芳賀隆太博士及び坂口正史修士には深く感謝申し上げます。また、本研究における理論計算を行って下さった分子科学研究所の永瀬茂先生、石村和也先生(現在、神戸大学システム情報学研究科)及び首都大学東京の波田雅彦先生に深く感謝します。

5. 参考文献

- (1) Joo, W-C.; Hong, J-H.; Choi, S-B.; Son, H-E.; Kim, C. H. *J. Organomet. Chem.* **1990**, 391, 27.
- (2) For a review, see: Saito, M.; Yoshioka, M. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249, 765.
- (3) Saito, M.; Haga, R.; Yoshioka, M. *Heteroatom Chem.* **2001**, 15, 349.

- (4) (a) Saito, M.; Haga, R.; Yoshioka, M. *Chem. Commun.* **2002**, 1002. (b) Saito, M.; Haga, R.; Yoshioka, M.; Ishimura, K.; Nagase, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 6553.
- (5) Haga, R.; Saito, M.; Yoshioka, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4934.
- (6) Haga, R.; Saito, M.; Yoshioka, M. *Chem. –Eur. J.* **2008**, *14*, 4068.
- (7) Saito, M.; Sakaguchi, M.; Tajima, T.; Ishimura, K.; Nagase, S. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2010**, *185*, 1068.
- (8) Saito, M.; Sakaguchi, M.; Tajima, T.; Ishimura, K.; Nagase, S.; Hada, M. *Science* **2010**, *328*, 339.

構造・形態制御による機能性無機材料の合成

Structural and Morphological Approach to the Synthesis of Functional Inorganic Materials

大学院理工学研究科物質科学部門 小林 秀彦

Department of Applied Chemistry

Hidehiko KOBAYASHI

はじめに

最近のナノサイエンス分野の進展は革新的であるが、中でも材料科学と材料技術はナノスケールの研究に大きく貢献している。特に、既存の材料もナノテクノロジーによって新規な特性が付与されることで新材料化できる可能性が見出されつつある。このような現状を踏まえて、我々の研究室では無機材料のマイクロおよびマクロレベルでの構造・形態制御による新素材化を検討してきた。

無機材料のマイクロレベルでの構造・形態制御として、結晶構造内のナノ空間を利用する方法と高分子化合物の形成するマトリックス空間を利用する方法を研究してきた。前者では、ゼオライト関連化合物の一つであるポルーサイト($\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$)を、後者では高分散な金属ナノ粒子とそれらの複合化(合金化)を研究対象に選んだ。一方、無機材料のマクロレベルでの構造・形態制御としては、有機化合物を利用する前駆体の形態制御によるセラミックス微粉末の低温合成法と無機物質の分散・凝集を利用する塗布・熱分解による表面形態制御を研究してきた。前者では非酸化物セラミックスである炭化ホウ素を、後者では工業電解用の金属および金属酸化物被覆電極を研究対象とした。

ここでは、上述した無機材料のマイクロおよびマクロレベルでの構造・形態制御による新素材化における研究対象について、個々の研究に対する考え方を中心に研究内容を紹介する。

1 無機材料のマイクロレベルでの構造・形態制御

1.1 結晶構造内のナノ空間を利用したポルーサイト化合物の熱膨張挙動の制御

ゼオライト関連化合物の一つであるポルーサイト($\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$)は低熱膨張性をもつことが知られている。このポルーサイトは、熱に対する高寸法精度と安定性、高耐熱衝撃性などの優れた性質を有しているため、熱的性質を利用する分野において非常に魅力のある物質の一つである。ポルーサイトは、室温以上で立方晶(空間群 $Ia-3d$)であり、熱膨張に対する軸異方性がなく、473-773K の限られた範囲であるが骨格構造を形成している SiO_4 と AlO_4 各四面体の回転と結合角度の変化によりゼロ熱膨張挙動を示すため、高耐熱性で繰り返し使用に強い材料として期待できる。この耐熱衝撃性は、工業材料の観点から材料の信頼性と寿命予測において不可欠である。

ポルーサイトの魅力は、①結晶構造内に熱的に安定な SiO_4 と AlO_4 四面体の3次元骨格構造をもっていること、②ゼオライトと同様に結晶構造内にナノオーダーの空間を多数もっていること、③構成成分の化学組成を比較的任意に制御できることである。我々の研究室では、ポルーサイトの熱膨張特性が Fig.1 に示す結晶構造内の骨格構造と空間の影響を受けていると考え、骨格構造を形成する SiO_4 と AlO_4 四面体の組成および単位格子内に存在する16個のWサイト(大きい空間)とそれよりも小さい48個のSサイト(24cと24d)の空

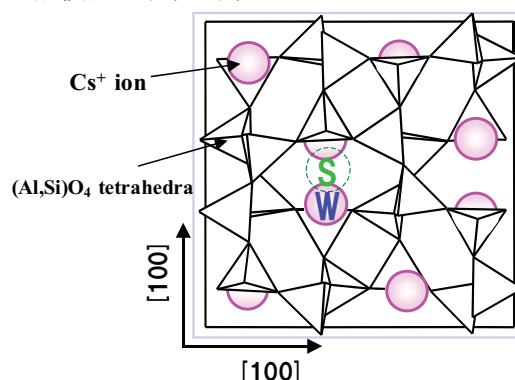


Fig.1 The lower half of the cell structure of pollucite.

間に着目し、これらの空間にアルカリ金属原子を自在に配列できるソフト骨格構造を形成させた種々の組成を有するポルーサイト化合物(Cs-不足型ポルーサイト: $\text{Cs}_{1-x}\text{Al}_{1-x}\text{Si}_{2+x}\text{O}_6$, Na-導入型ポルーサイト: $\text{Cs}_{1.0}\text{Na}_x\text{Al}_{1+x}\text{Si}_{2-x}\text{O}_6$, Na-置換型ポルーサイト: $\text{Cs}_{1-x}\text{Na}_x\text{AlSi}_2\text{O}_6$)を多段階焼成法を用いて合成し、それらの熱膨張特性を高温 XRD により RT-1173K の範囲で詳細に調査・解析した。

(1)合成した立方晶系ポルーサイト化合物の熱膨張特性

合成した立方晶系ポルーサイト化合物:Cs-不足型ポルーサイト($\text{Cs}_{1-x}\text{Al}_{1-x}\text{Si}_{2+x}\text{O}_6$), Na-導入型ポルーサイト($\text{Cs}_{1.0}\text{Na}_x\text{Al}_{1+x}\text{Si}_{2-x}\text{O}_6$)および Na-置換型ポルーサイト($\text{Cs}_{1-x}\text{Na}_x\text{AlSi}_2\text{O}_6$)の熱膨張特性として、以下のような成果が得られた。なお、熱膨張挙動を解析するためにポルーサイト結晶構造における外部骨格カチオン(Cs^+ イオン, Na^+ イオン)の組成に影響を受ける格子内空隙率ならびに電荷補償によって変化する $\text{Al}/(\text{Si}+\text{Al})$ 比をパラメーターに用いた。また、これらのパラメーターとすべての組成で等方的な熱膨張を示す 473-1173K の範囲での平均熱膨張係数(以下 CTE)も用いた。

1) Cs-不足型ポルーサイトの熱膨張特性

熱膨張率は Cs^+ イオン量の減少とともに小さくなる傾向を示し、特に化学量論型に特有な室温(RT)から 473K の範囲の高熱膨張特性が抑制されるため、RT から 1173K まで直線的な挙動を示した。

Cs 不足型ポルーサイトの CTE は、空隙率および $\text{Al}/(\text{Si}+\text{Al})$ 比のいずれに対しても相関関係が得られた。したがって、これら 2 つのパラメーターが Cs-不足型ポルーサイトの熱膨張特性に影響を与えている。

2) Na-導入型ポルーサイトの熱膨張特性

Na-導入型ポルーサイト: $\text{Cs}_{1.0}\text{Na}_x\text{Al}_{1+x}\text{Si}_{2-x}\text{O}_6$ は、 Cs^+ イオン量を変化させずに $\text{Al}/(\text{Si}+\text{Al})$ 比を変えることができる。この際には、 AlO_4 四面体の電荷補償として結晶構造内の S サイトに優先的に配位する Na^+ イオンを導入することで、ポルーサイトの構造変化を抑えた。この熱膨張挙動は、化学量論型ポルーサイト $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$ と同様に RT から 473K までの急激な熱膨張と 473K 以上での緩やかな熱膨張の 2 段階に大別された。全体的には明らかに高熱膨張化していた。また、 Na^+ イオンを導入すると 473K 以上の熱膨張率がやや大きくなる傾向も示した。

Na-導入型ポルーサイトの CTE は Cs-不足型ポルーサイトと同様に、 $\text{Al}/(\text{Si}+\text{Al})$ 比ならびに空隙率に対して相関関係が得られた。Na-導入型ポルーサイトの格子定数は、組成に関係なくほぼ一致したため、格子内空隙率は S サイトの Na^+ イオン量で一義的に決まることになる。また、 Na^+ イオンの導入は、不足型と同様に $\text{Al}/(\text{Si}+\text{Al})$ 比の変化を伴うことになる。これらを考慮すると、Na-過剰型ポルーサイトの CTE は主に $\text{Al}/(\text{Si}+\text{Al})$ 比に支配されていると考えられる。

3) Na-置換型ポルーサイトの熱膨張特性

熱膨張挙動は、Na 置換量に伴って 473K 以上の熱膨張率が小さくなる傾向を示すグループと Na 置換量に関係なくテンプレート($\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$)とほぼ同じ熱膨張率を示すグループに分けられた。このような熱膨張挙動の相違は、ポルーサイト化合物の組成に対する結晶構造内の空間割合(空隙率)および骨格構造を形成する SiO_4 と AlO_4 四面体の組成およびその配列の影響を受けていると推察できた。

Na-置換型ポルーサイトの CTE は、結晶構造内の空隙率に対して相関関係を示すグループと一定値を示すグループに分類できた。Na-置換型ポルーサイトでは、 $\text{Al}/(\text{Si}+\text{Al})$ 比を固定して Cs^+ イオンを Na^+ イオンに置換することで空隙率を増加させているため、前者のグループは熱膨張係数の支配因子が主として空隙率であり、後者のグループは主に $\text{Al}/(\text{Si}+\text{Al})$ 比である。

(2) 合成した立方晶系ポルーサイト化合物内のカチオン(Cs^+ , Na^+)の配列

合成したすべての立方晶系ポルーサイト化合物の CTE と $\text{Al}/(\text{Si}+\text{Al})$ 比の関係を Fig.2 にまとめて示す. Cs -不足型ポルーサイト($\circ$ 印)と一定の CTE を示した Na -置換型ポルーサイト(Δ 印)のデータは同一直線上に並んでいる. Na -導入型ポルーサイト($\bullet$ 印)は $\text{Al}/(\text{Si}+\text{Al})$ 比で相関できるが, Cs -不足型ポルーサイトのデータとは相関関係が得られなかった. また低熱膨張化した Na -置換型ポルーサイト($\blacktriangle$ 印)の CTE も $\text{Al}/(\text{Si}+\text{Al})$ 比で相関できなかった. これらの結果から, 合成したポルーサイト化合物の CTE は基本的には $\text{Al}/(\text{Si}+\text{Al})$ 比に支配されているが, 単位格子内の空隙率の影響も受けており, 特に Na^+ イオンが共存する化合物では Na^+ イオンと Cs^+ イオンの配列を考慮する必要がある.

合成した各ポルーサイト化合物における外部骨格カチオン(Cs^+ , Na^+)の配列イメージを Fig.3(a)-(e)に示す. 化学量論型ポルーサイト $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$ では, Fig.3(a)のように単位格子中に存在する 16 個の W サイトがすべて Cs^+ イオンで占有されている. また S サイトは 2 つの W サイトに隣接して単位格子中に 24 個存在する. Cs -不足型の $\text{Cs}_{1-x}\text{Al}_{1+x}\text{Si}_{2-x}\text{O}_6$ では, Cs^+ イオンの減少に対して Fig.3(b)のように空の W サイトが生じる. Na -導入型の $\text{Cs}_{1.0}\text{Na}_x\text{Al}_{1-x}\text{Si}_{2-x}\text{O}_6$ では W サイトがすべて Cs^+ イオンで満たされているため, Na^+ イオンは Cs^+ イオンに隣接する S サイトに配位する(Fig.3(c)). Na -置換型の $\text{Cs}_{1-x}\text{Na}_x\text{AlSi}_2\text{O}_6$ では, Cs^+ イオンを Na^+ イオンで置換した割合に応じて W サイトが空になるが, Na^+ イオンはそのイオン半径から S サイトを占めることになる.

以上のような結晶構造内での Cs^+ イオンと Na^+ イオンの配列を考慮すると, 低熱膨張性を示す Na -置換型ポルーサイト中の Na^+ イオンは図 3(d)のように Na -導入型と同様に Cs^+ イオンに隣接する S サイトに配置し, 一方 Cs^+ イオンの減少に伴い生じる空の W サイトは Cs -不足型ポルーサイトの場合と同様となる. この W サイトの空間が低熱膨張化に寄与する. これに対して, 一定の熱膨張係数を示す Na -置換型ポルーサイト中の Na^+ イオンは, 空になった W サイト近傍の S サイトに位置することでサイト内を容易に拡散できるため, 隣接する W サイトに影響を与える. この W サイトの空間は低熱膨張化に寄与しないため, テンプレートと同じ CTE を示したと推察した.

推測した外部骨格カチオン(Cs^+ , Na^+)の配列モデルと $\text{Al}/(\text{Si}+\text{Al})$ 比を基本に, Na^+ イオンと Cs^+ イオンの配列を考慮した $(1 + (\text{S site occupancy} / \text{W site occupancy}))$ を指数項に加えた $[\text{Al}/(\text{Si}+\text{Al})](1 + (\text{S site occupancy} / \text{W site occupancy}))$ を新規にパラメーターとして導入して, 合成した立方晶系ポルーサイト化合物(Cs -不足型ポルーサイト, Na -導入型ポルーサイト, Na -置換型ポルーサイト)の熱膨張係数の定量化を試みた. その結果を Fig.4 に示す. 合成したすべてのポルーサイト化合物の CTE(473-1173K)に対して良好な相関関係($R^2=0.9931$)が得られた. 合成した立方晶系ポルーサイト化合物の CTE(473-1173K)は結晶構造内の $\text{Al}/(\text{Si}+\text{Al})$ 比, 空隙率, Cs^+ イオンと Na^+

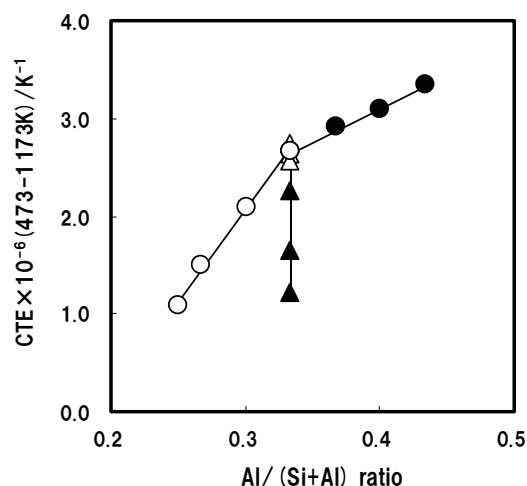


Fig.2 CTE(473-1173K) of the Cs -deficient pollucite($\circ$), Na -introduced pollucite($\bullet$), Na -substituted pollucite with low thermal expansion($\blacktriangle$) and Na -substituted pollucite with template thermal expansion(Δ) as a function of the $\text{Al}/(\text{Si}+\text{Al})$ ratio.

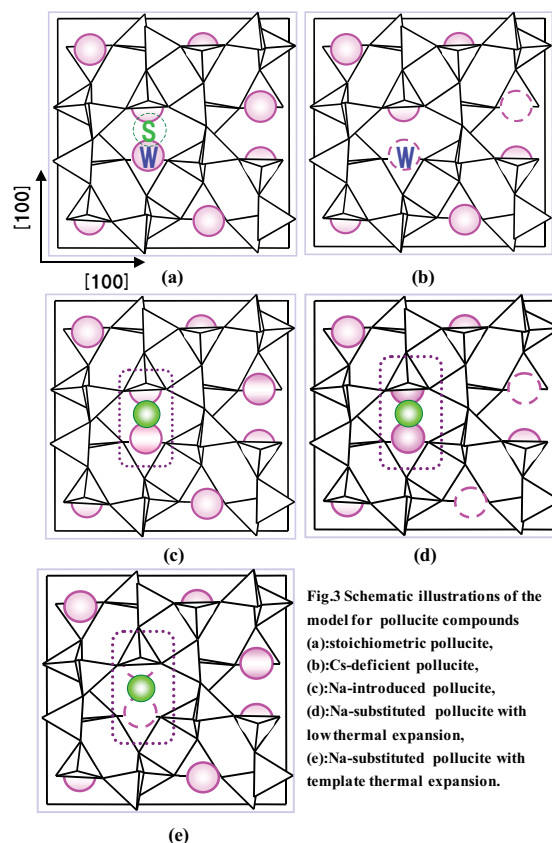


Fig.3 Schematic illustrations of the model for pollucite compounds (a):stoichiometric pollucite, (b): Cs -deficient pollucite, (c): Na -introduced pollucite, (d): Na -substituted pollucite with low thermal expansion, (e): Na -substituted pollucite with template thermal expansion.

イオンの配列の影響を受けており、これらの因子を考慮した新規なパラメーターとして $[Al/(Si+Al)](1 + (S \text{ site occupancy}/W \text{ site occupancy}))$ を導入することで合成したすべてのポルーサイト化合物の CTE が相関できた。したがって、立方晶系ポルーサイト化合物の熱膨張は、ナノ空間を利用してアルカリ金属イオンの配列を制御することで予測できることになる。

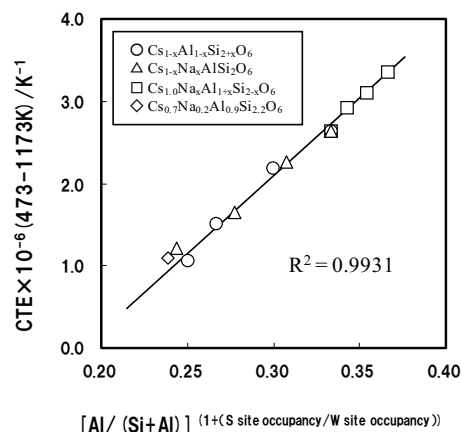


Fig. 4 Relationship between new parameter : $[Al/(Si+Al)]^{(1+Na/Cs)}$ and CTE for various pollucite compounds

1.2 高分子化合物の形成するマトリックス空間を利用した高分散金属ナノ粒子の合成

ナノテクノロジーの展開をボトムアップ型ナノテクノロジーの視点から眺めると、多様な応用展開が期待される金属ナノ粒子は、その大きさがナノオーダーとなることで性能の向上や新規な機能を発現している。この応用展開を可能とするためには、多様な用途に速効性のあるオーダーメイドな金属ナノ粒子が不可欠であり、特に、①ナノ粒子が工業的な役割を果たすためには、入手の容易さが決定的に重要となる。②高純度で球状であり、サイズ、構造および組成が広い範囲で制御された単分散ナノ粒子の合成技術の開発が急がれている。その中でも貴金属触媒は、もっとも古くからあるナノテクノロジーであり、石油化学の発展を支える中核的触媒として 20 世紀後半から本格的に用いられており、化学工業のみならず、自動車排ガス浄化、ガスセンサー、固体高分子型燃料電池などに広く利用されている。

一般的なボトムアップ法による金属ナノ粒子の合成では、有機分子で構成される保護配位子シェル(殻)として、アミン類、ホスフィン類、チオール類などが用いられる。これらの配位分子は、単分散性ナノ粒子の合成において速度論的機能、サイズ制御機能および溶解性を付与する重要な役割をもち、粒子が凝集してバルク材料になるのを防ぎ、ナノ粒子の最終サイズを制御している。我々の研究室では、金属コロイド粒子の合成手法であるナノ粒子金属コロイドを分散媒中で安定化させる方法と、凝集を阻止するための保護層を形成させる方法に、真空蒸発法を組み合わせることで作製した簡便かつ高収率なナノ粒子製造手法としての活性液面連続真空蒸着装置を用いて、白金、金、銀、ニッケル、銅および銀/銅、銀/ニッケル複合のシングルナノサイズのナノ粒子金属コロイドの合成と、合成した複数のシングルナノサイズのナノ粒子金属コロイド溶液をマイクロ波照射することにより合金ナノ粒子化することを試みた。

(1) 合成した単一ナノ粒子金属コロイドの形態

合成した Ag ナノ粒子コロイド中のナノ粒子の形態は、TEM 観察(Fig.5)から、球状で 3nm~7nm の粒子径をもつ分散性の良い粒子であり、結晶格子像が明確に確認できたので結晶性の Ag ナノ粒子であった。同様な手法で合成した Pt, Au, Cu および Ni ナノ粒子コロイド中の各ナノ粒子の形態も、シングルナノの粒子径をもつ結晶性の良い 3nm~5nm の球状粒子であった。

我々が用いたナノ粒子金属コロイドの合成手法は、粒子径および形状の制御された結晶性の良い単分散でシングルナノサイズのナノ粒子金属コロイドの合成に十分に使用できることが分かった。この合成手法は、生成したナノ粒子金属コロイドを分散媒中で安定化でき、同時に凝集を阻止するための保護層が容易に形成できるために、合成した各ナノ粒子金属コロイドのサイズ、構造および組成を制御できるものと、TEM 観察結果から推察できた。

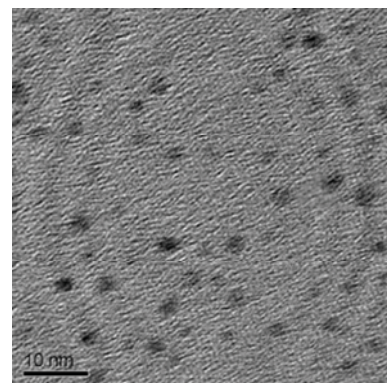


Fig. 5 Transmission electron microscopy (TEM) image of Ag nanosized particle

(2) 合成した複合ナノ粒子金属コロイドの形態

単一ナノ粒子金属コロイドの合成と同様に、真空蒸発法により Ag/Cu 複合ナノ粒子金属コロイドを合成した (Fig.6). 合成した Ag/Cu 複合ナノ粒子の粒径分布は狭く、形状も球形であった. これらの金属ナノ粒子の複合状態を評価するために、EDX による Ag 元素のマッピング画像 (Fig.7) と Cu 元素のマッピング画像 (Fig.8) を作成した. TEM で観察された粒子の元素マッピング画像から、同一場所に Ag と Cu が存在していることが分かった. そこで、Ag/Cu 複合ナノ粒子の構造を定性的に調べるために、個々の Ag/Cu 複合ナノ粒子に対して EDS による表面元素分析を行った. その結果、Ag/Cu 複合ナノ粒子表面には Ag のみが存在しており、Cu の存在は確認できなかった.

これらの知見から、合成した Ag/Cu 複合ナノ粒子は中心部分に Cu が存在し、その表面を Ag が被覆している Cu コア-Ag シェル構造を形成していると推測した. このコア-シェル構造は酸化されやすい Cu ナノ粒子の表面を比較的酸化されにくい Ag ナノ粒子で被覆しているため、Ag/Cu 複合ナノ粒子は安定性に優れると判断できた. 我々が実施したナノ粒子金属コロイドの合成手法と真空蒸発法を組み合わせた操作を用いると、コア-シェル構造をもつ複合ナノ粒子金属コロイドが合成できることを見出した.

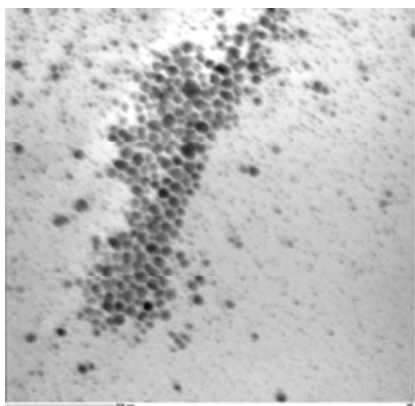


Fig.6 Transmission electron microscopy (TEM) image of Ag/Cu nanosized particles

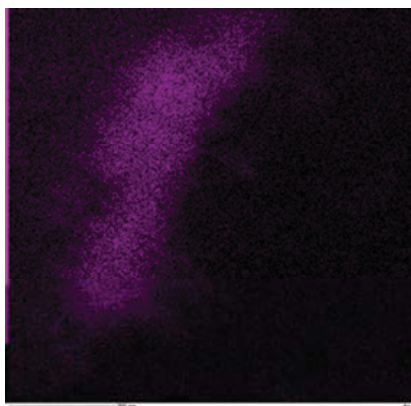


Fig.7 Energy dispersive X-ray (EDX) image of the distribution of Ag on Ag/Cu nanosized particles

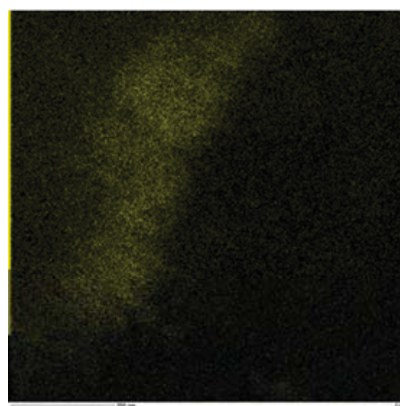


Fig.8 Energy dispersive X-ray (EDX) image of the distribution of Cu on Ag/Cu nanosized particles

(3) 合成したニッケル-コバルト(Ni-Co)合金ナノ粒子の形態制御

合成した Ni ナノ粒子コロイド (球形で、平均粒子径 2.3nm) および Co ナノ粒子コロイド (球形で、平均粒子径は 2.1nm) 溶液にマイクロ波照射すると、照射時間の増加とともに粒子径が増大する傾向が見られ、それぞれのシングルナノサイズ粒子径を制御できる可能性を見出した.

この粒子径制御を利用して Ni-Co 合金ナノ粒子を合成したところ、合金粒子の構成金属である Ni と Co ナノ粒子の粒子径はマイクロ波照射により増大していた. TEM で観察された粒子の Ni と Co の分布状態を調べるために、Fig.9 に示す TEM 写真の範囲を元素マッピングした. Ni のマッピング画像を Fig.10 に、Co のマッピング画像を Fig.11 にそれぞれ示す. 元素マッピングの結果、Ni と Co が同一の箇所が存在していることが分かった. この事実を確認するために、Fig.9 に示した TEM 写真内の粒子を任意に 10 個選び、それらに含まれる Co と Ni の比率を EDS により調べた. その結果、いずれの粒子も Co-過剰組成の Ni-Co 合金ナノ粒子であった.

真空蒸発法により合成したシングルナノサイズの Ni および Co ナノコロイド溶液をマイクロ波照射することで、それぞれの粒子径を制御でき、Ni と Co ナノコロイド混合溶液をマイクロ波照射することで、容易に Ni-Co 合金ナノ粒子コロイドが合成できた.

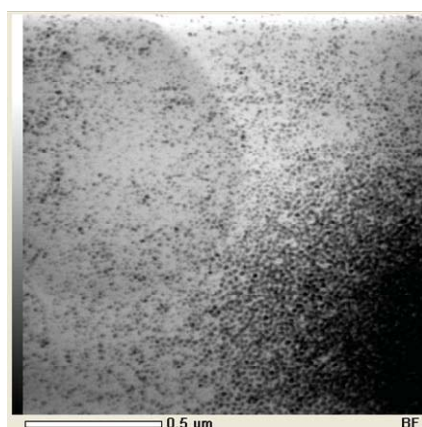


Fig.9 Transmission electron microscopy (TEM) image of Ni+Co nano particles. Microwave: 30 min.

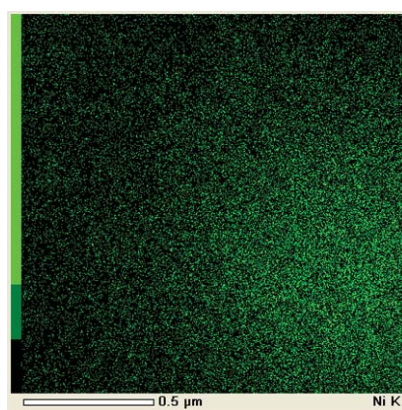


Fig.10 Energy dispersive X-ray (EDX) image of the distribution of Ni on Ni+Co nano particles.

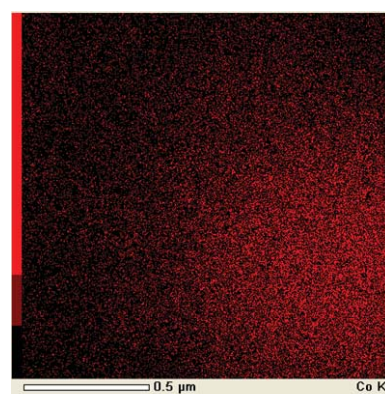


Fig.11 Energy dispersive X-ray (EDX) image of the distribution of Co on Ni+Co nano particles.

2 無機材料のマクロレベルでの構造・形態制御

2.1 マクロレベルでの形態制御を利用した炭化ホウ素(B_4C)の低温合成

炭化ホウ素(B_4C)は機械的、化学的、物理的および電氣的に優れた非酸化物セラミックスで、切削工具、耐摩耗材料、熱電変換材料、中性子吸収材料などに用いられる非常に重要な工業用セラミックス材料である。この B_4C 粉末の一般的な製法としては、酸化ホウ素(B_2O_3)の炭素熱還元法($2B_2O_3 + 7C \rightarrow B_4C + 6CO$)が工業的に最も多く用いられる。この方法の利点は、原料が安価かつ取り扱いやすい物質で、低コストである。その一方で、合成温度が約 $2000^\circ C$ と高温であるという問題がある。

これを解決するために、近年、有機分子を前駆体として用いる手法が注目されてきている。この前駆体法の特長は分子レベルで均一な分散を実現でき、さらに系内の拡散速度が向上することから従来の方法と比べて低温での合成が可能であるという点である。この B_4C 粉末の合成における前駆体法は主に2つに分類される。一つはボラン系の有機分子を用いて B-C 結合を有する前駆体を調製する方法であり、例えば、ポリビニルペンタボラン前駆体から $1000^\circ C$ の低温で非晶質の B_4C 粉末の合成に成功している。もう一つは、複数のヒドロキシ基を持つ有機分子(ポリオール)とホウ酸とのエステル結合(B-O-C結合)を利用する方法である。この方法はB-C結合を有するボラン系前駆体とは異なり、有機分子を炭素源とした炭素熱還元法に位置づけできる。そのため、ボラン系の前駆体と比べて $1400 \sim 1600^\circ C$ の合成温度を必要とするものの、原料であるホウ酸とポリオールは安価で安全な物質であるため、より工業的な大量合成に適した方法である。

これまで、ポリオールとしてクエン酸やグリセリン、さらには高分子であるポリビニルアルコール(PVA)などが検討されてきたが、いずれの場合も残留フリーカーボンの除去が困難であり、単一相粉末の合成には成功していないか、あるいは、前駆体構造の形成は確認できるものの結晶性の B_4C 粉末の合成には成功していない。

我々の研究室では、ポリオールとホウ酸とのエステル結合(B-O-C結合)を利用したマクロレベルでの高分子(有機)前駆体の形態を制御することで、有機前駆体を用いた B_4C 粉末の低温合成をさらに発展させることができると期待している。この前駆体の形態制御の魅力としては、①大気中での熱処理により不要成分の除去と炭素骨格の形成、②ナノオーダーでのホウ素と炭素成分の高分散化による接触面積の増加、③秩序的な前駆体構造の形成による反応の均質化、が挙げられる。

そこで、炭素源のポリオールとしてPVAを、ホウ素源としてホウ酸を用いた B_4C 粉末の合成において、PVA - ホウ酸の縮合物であるエステル結合(B-O-C結合)をもつ前駆体の形態を制御した後、新規に大気下での熱分解過程を導入し、過剰な有機分子とエステル結合中の酸素を効果的に除去することで、フリーカーボンをほとんど含まない結晶性 B_4C 粉末の合成温度の低温化を目指した。

調製したPVA - ホウ酸の縮合物には、TG測定からPVAに比べて耐熱性の向上が認められ、またFT-IR測定

からは B-O-C 結合の存在が確認でき、ホウ酸エステル結合が十分に形成していることがわかった。この縮合物を熱分解させた前駆体粉末を温水洗浄して B_2O_3 を除去することで、前駆体粉末で構成成分が形成する微細な形態を検討した。SEM 観察による代表的な形態を Fig.12 に示す。この SEM 像は炭素骨格の形態を反映しており、球状の孔が表面に均一に分散していた。このことから、前駆体粉末は B_2O_3 の粒子が炭素マトリクス中にナノメートルオーダーで均一に分散した構造を形成していることがわかる。

この形態をもつ前駆体粉末を Ar ガス流通下で焼成したところ、 B_4C の生成開始温度は $1100^{\circ}C$ であった (Fig.13)。この温度は、一般的な有機前駆体からの炭素熱還元法における合成温度 ($1400 \sim 1600^{\circ}C$) に比べて非常に低い温度である。また、 $1100^{\circ}C$ 、 $1150^{\circ}C$ 焼成では焼成時間 2h と 5h とで B_4C の生成割合に相違が認められ、低温領域ではその生成反応に時間依存性があることがわかった。最終的に、 $1100^{\circ}C$ - 20h の焼成で残留フリーカーボンのない単一相の結晶性 B_4C 粉末が合成できた。

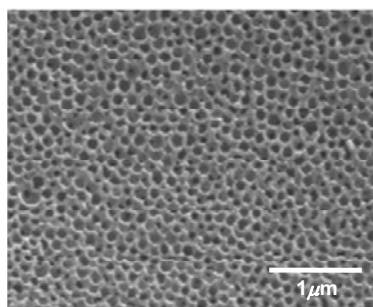


Fig.12 SEM image of precursor powder pyrolyzed at $250^{\circ}C$ for 2 h then $600^{\circ}C$ for 2 h in air after removal of B_2O_3 by washing in hot water.

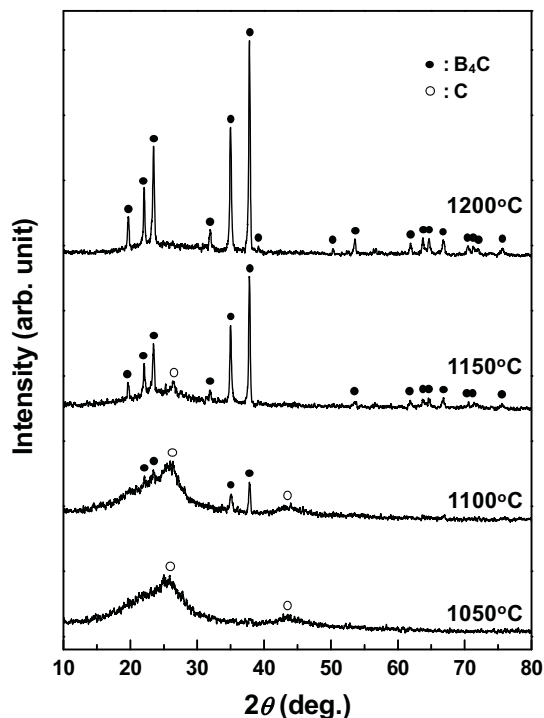


Fig.13 XRD patterns of products by heat treatment at 1050 - $1200^{\circ}C$ for 2 h in Ar flow.

2.2 無機物質の分散と凝集を利用した被覆電極の表面形態の制御

工業電解用の貴金属および貴金属酸化物被覆電極の被覆層は電極触媒のみで構成されることは稀であり、多くの場合において 2 および 3 成分で構成されている。これらの成分は電極触媒と基体保護物質に大別される。前者は電極反応の高選択性の観点から、後者は被覆電極の耐久性の向上、表面積の向上および表面形態の改善などの観点から、それぞれの目的に応じて検討されている。また、貴金属被覆電極の表面形態は電極の表面積および耐久性を左右する一因であり、その改善法として基体保護物質の探索、塗布溶液の調製法などが検討されている。

貴金属被覆電極作製法の一つである塗布・熱分解法においては、基体表面に担持させる電極触媒の分散状態および表面形態制御が塗布溶液の調製や熱分解操作により可能であるという魅力がある。これらを自在に制御できれば、電極反応場の擬 3 次元化や多成分で高選択性をもつ電極触媒層の構築が期待できる。

我々の研究室では既に、塗布(H_2PtCl_6 溶液)・熱分解法を用いて Fig.14 に示すような Pt 粒子の連結したユニークな多孔質ネットワーク構造をもち、被覆層内にクラックの存在しない Pt/Ti 被覆電極を作製している。そこで、被覆電極の耐久性の向上を図るために基体保護物質に非晶質 SiO_2 を選択し、 H_2PtCl_6 溶液と SiO_2 ゼルの組合せを用いて表面形態の制御されたクラックの存在しない多孔質な $(Pt, SiO_2)/Ti$ 被覆電極を作製した。また、Fig.14 に示したような Pt 粒子の連結したユニークな多孔質ネットワーク構造に被覆層内の導電経路としての役割をもたせ、これに電極触媒としての IrO_2 を Pt の多孔質ネットワーク構造上に高分散に担持させることで、高表面積で表面形態の制御された $(IrO_2, Pt)/Ti$ 被覆電極を作製した。なお、作製した被覆電極の電極特性の評価には $1.0M H_2SO_4$ 溶液中で得られたサイクリックボルタモグラム (CV 曲線) 中の Pt の電気化学反応における吸着水素電気量、水素脱離電気量および Pt-O の還元電気量を用いた。

(1) 表面形態の制御された(Pt,SiO₂)/Ti 被覆電極の電極特性

作製した(Pt,SiO₂)/Ti 被覆電極表面の SEM 写真を Fig.15 に示す. 200℃で 10 分間の熱分解操作を Pt 担持量に応じて繰り返し, 最後に 300℃で 10 分間熱分解することで, Pt/Ti 被覆電極の表面形態を維持したままで SiO₂ を高分散担持できた. (Pt,SiO₂)/Ti 被覆電極の Pt 表面積を増大させるのに, 少量の SiO₂ 粒子の担持が Pt 粒子の立体化を促進していることがわかった. しかしながら, SiO₂ 担持量が多くなると担持された Pt 粒子表面上に SiO₂ 粒子が担持されるため Pt 表面積は小さくなってしまった.

また, SiO₂ 粒子の担持による原子状の吸着水素は, Pt 担持量の多いもののほど SiO₂ 担持量の増加に伴い増加する方向にシフトしていた. さらに, Pt 粒子表面上に吸着している原子状の水素の SiO₂ 粒子表面への移動(スピルオーバー現象)は電極触媒としての Pt の機能を回復させるため, 見かけの Pt 担持量の増加分は Pt 担持量 1.0,1.2, 1.6mg に対してそれぞれ 0.8,1.0,1.2mg と非常に大きくなった.

作製した(Pt,SiO₂)/Ti 被覆電極の電極特性の評価に用いた Pt-O の還元電気量と吸着水素のスピルオーバー現象が, 被覆電極表面上での Pt 粒子と SiO₂ 粒子の担持状態(表面形態)を把握するのに有効であることがわかった.

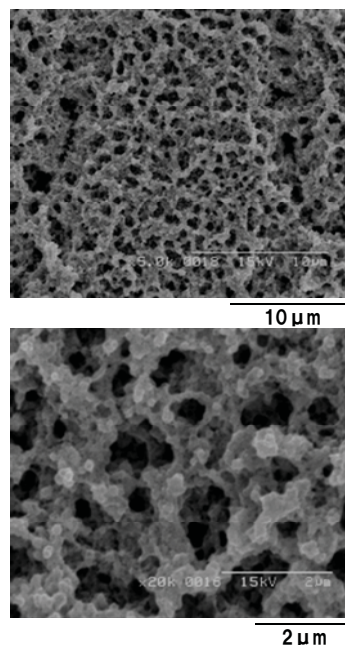


Fig.14 Surface morphology of Pt/Ti electrode

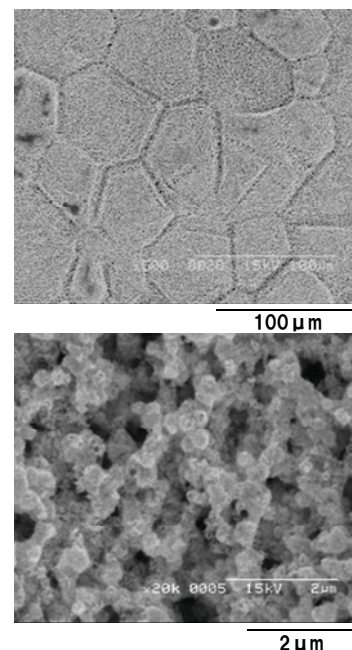


Fig.15 Surface morphology of (Pt, SiO₂)/Ti electrode

(2) 表面形態の制御された(IrO₂,Pt)/Ti 被覆電極の電極特性

作製した(IrO₂,Pt)/Ti 被覆電極表面の SEM 写真を Fig.16 に示す. 350℃, 10 分間の熱分解と 500℃で 20 分間の 2 段階熱分解を導入して作製した (IrO₂,Pt)/Ti 被覆電極の表面形態は, Pt/Ti 基体に形成させた Pt 粒子の連結した立体的な 3 次元の多孔質ネットワーク構造を維持したまま, この表面に IrO₂ 微粒子が高分散に担持されていることが分かった. 作製した (IrO₂,Pt)/Ti 被覆電極の CV 曲線から, 担持させた IrO₂ の表面電荷量の増大は 2 段階の熱分解による IrO₂ 粒子の微細化に起因するところが大きいと推測した.

おわりに

我々の研究室では既存の無機材料のミクロおよびマクロレベルでの構造・形態制御による新素材化の研究を続けている. ゼオライト関連化合物の一つであるポルーサイト(CsAlSi₂O₆)の結晶構造内のナノ空間を利用する研究では, 16 個の W サイト(大きい空間)とそれよりも小さい 48 個の S サイト(24c と 24d)の空間にアルカリ金属原子を自在に配列できるソフト骨格構造形成法を開発し, 合成した化合物の熱膨張係数の支配因子を明らかにすることで, アルミノシリケート化合物を用いた低熱膨張材料の開発に具体的な設計指針と方向性を与えることが本研究の全体構想である.

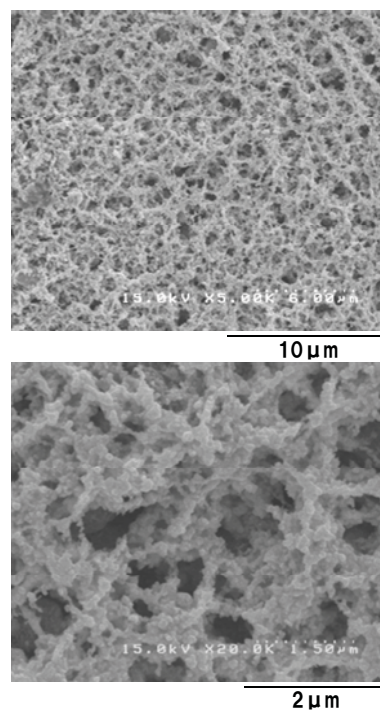


Fig.16 Surface morphology of IrO₂,Pt /Ti electrode

また、高分子化合物の形成するマトリックス空間を利用する高分散な金属ナノ粒子とそれらの複合化(合金化)の研究では、コアシェル構造型の複合ナノ粒子コロイドの合成手法を確立することがゴールである。

さらに、有機化合物を利用する前駆体の形態制御によるセラミックス微粉末の低温合成の研究では、軽元素であるホウ素(B)、炭素(C)および窒素(N)で構成される非酸化物セラミックスの合成法の開発を目指している。そして、無機物質の分散・凝集を利用する塗布・熱分解による表面形態制御の研究では、高耐久性と高機能性を兼ね備えた工業電解用の金属および金属酸化物被覆電極の開発を目標にしている。

最後に、上述した研究には科学分析支援センターの多くの機器を利用させていただいているので、この場をお借りしてお礼を申し上げます。今後とも、同センターのより一層の機器とシステムの充実を願っております。

センター機器を用いた研究—特に単結晶 X 線解析装置

科学分析支援センター長・理工学研究科物質科学部門 石井 昭彦

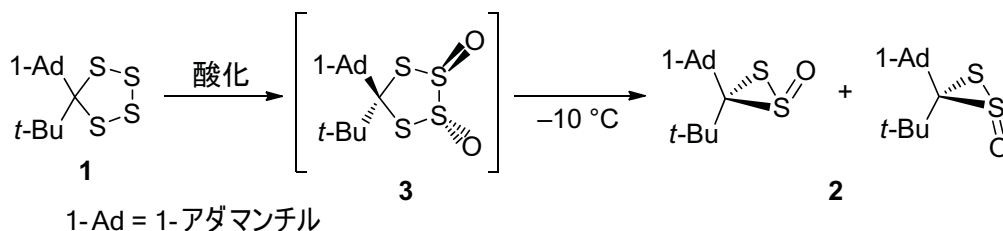
はじめに

埼玉大学に着任して二十数年が経ったが、その間、分析センターの装置には大変お世話になっている。文字通り、センターの分析装置なしでは研究自体が成り立たない状況である。センターで利用する装置として主なものは、核磁気共鳴装置 (NMR)、質量分析装置 (MS)、赤外分光計 (IR)、そして単結晶 X 線結晶構造解析装置 (単に X 線と略す) である。この中でも、とりわけ現在の研究には、NMR と X 線が欠かせないのであるが、センター設置 30 年記念号にあたり、本稿では、分析センターの X 線が非常に重要な役割を果たした、現在の研究テーマにも繋がっている十数年前の研究とその後の展開について紹介する。

テトラチオラン 2,3-ジオキシドの単離と構造解析

当時から硫黄 (S) やセレン (Se) の入った有機化合物の合成と反応に関する研究を行っていた。セレンについては、 ^{77}Se 核という安定同位体が 7.6% ほど存在するため NMR で比較的容易に情報が得られるのであるが、硫黄に関しては言えば、NMR 活性な核は天然存在比 0.76% の ^{33}S 核であり、しかも、核スピンの $3/2$ であるため、実用的な情報を NMR から得ることは現在でも容易ではない。従って、硫黄の入った新規化合物の構造決定には特に慎重を要し、機器分析だけでなく (場合によっては不安定なため MS 測定もできない)、誘導化実験なども行って構造決定を行っていた。

さて、1998 年当時、硫黄を 4 個含むテトラチオランと呼ばれる環状化合物 **1** の酸化反応を検討していた。この反応では、最終的にジチイランオキシド **2** が生成する (スキーム 1)。ジチイランオキシド自体、当時の当研究室の主要研究テーマであり、当研究室で初めて合成された珍しい化合物であるが¹⁾、問題はテトラチオラン **1** からジチイランオキシド **2** に至る中間体 (溶液中、 -10°C 以上で分解する) の構造である。幸い、大学院生の慎重な低温再結晶により単結晶を得ることができ、早速、1994 年に設置されていた X 線 (マックスサイエンス MXC18K) にかけてみた。結晶の質が悪かったり、ディスオーダー (不規則性) があつたりと、簡単には満足できる結果が得られなかったが、数回目の測定で、ようやくそれをテトラチオラン 2,3-ジオキシド **3** と構造決定することができた (図 1)²⁾。この化合物の重要な部分は $-\text{S}-\text{S}(=\text{O})-\text{S}(=\text{O})-\text{S}-$ である。硫黄、酸素ともに NMR で情報を得るのは難しく、 ^1H -および ^{13}C -NMR で分子の対称性、IR でスルホキシド ($\text{S}=\text{O}$) 基の存在、元素分析で分子式は分かるとしても、この化合物の構造決定には X 線が決定的であった。



Scheme 1

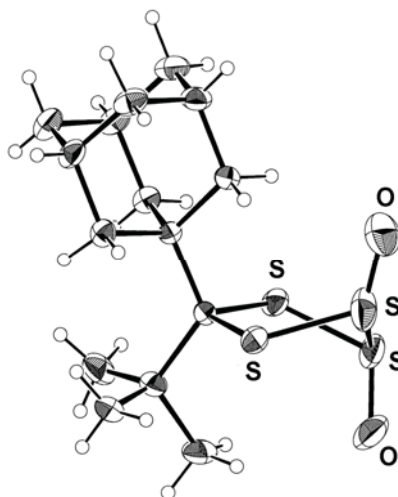
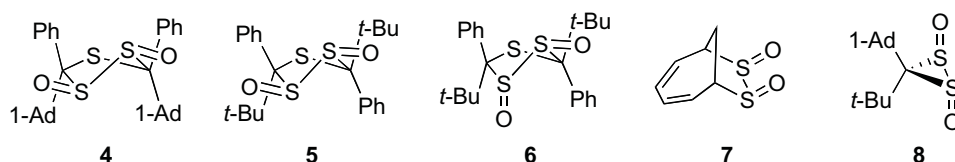


図 1. テトラチオラン 2,3-ジオキシド **3** の構造

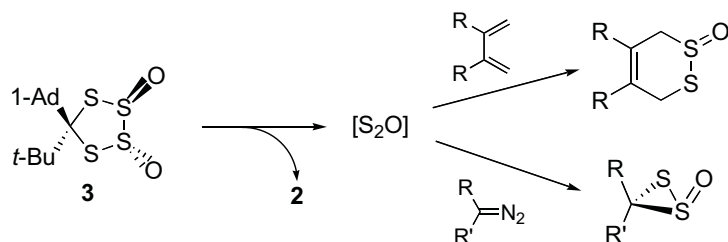
テトラチオラン 2,3-ジオキシド **3** の $-S-S(=O)-S(=O)-S-$ 部は、 $-S(=O)-S(=O)-$ 基を含んでいる。この基をもつ化合物は *vic*-ジスルホキシド (*vic*- = vicinal 隣接の) と呼ばれ非常に不安定と考えられていたが³⁾、化合物 **3** は期せずして、安定に単離、構造解析された *vic*-ジスルホキシドの初めての例となった。

その後の展開

テトラチオラン 2,3-ジオキシド **3** が安定に単離されたのは、不安定な $-S(=O)-S(=O)-$ 基が環状構造の中に組み込まれていることがポイントであり、その後の展開の一つとして、以下に示すような、環状 *vic*-ジスルホキシド、すなわち、1,2,4-トリチオラン 1,2-ジオキシド **4**⁴⁾, **5**⁵⁾, **6**⁵⁾、二環式 *syn*-ジスルホキシド **7**⁶⁾、ジチイラン 1,2-ジオキシド **8**⁷⁾ を合成することができた。構造はすべてセンターの X 線により決定している。ちなみにこれらの中で最も長い硫黄-硫黄結合は **7** の 2.341(2) Å、次は **3** の 2.301(1) Å である (通常の硫黄-硫黄結合長は 2.03–2.05 Å)。



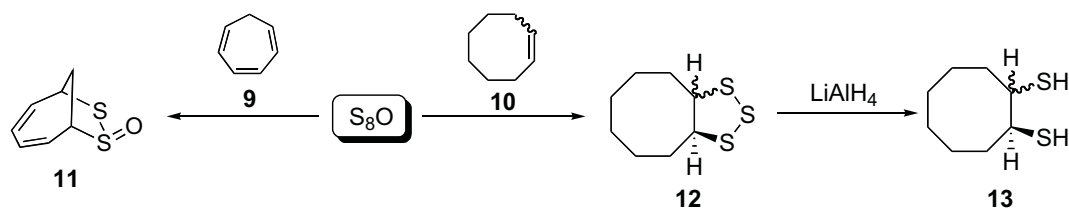
もう一つの展開は、**3** から **2** の生成機構に関わることである。化合物 **3** から化合物 **2** を引くと残るのは S_2O である。 S_2O 自体は 50 年程前から気相中で分析されており、また、木星の衛星のイオの火山ガス中に含まれていることが知られている。私たちは化合物 **3** が S_2O の溶液中でのよい発生源になるのではないかと考え、結果として、1,3-ブタジエン類やジアゾ化合物との反応によりそれを示すことに成功した (スキーム 2)⁸⁾。



Scheme 2

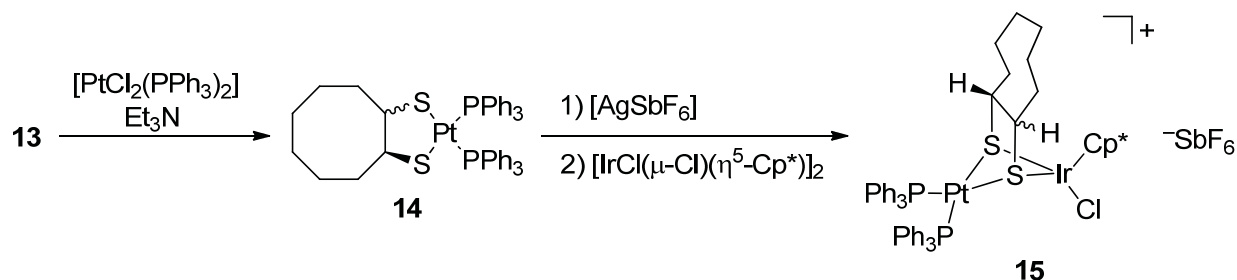
ここで、 S_2O をさらに有機合成に利用するために、より簡便に大スケールで調製できる S_2O 源が必要であった。そのような試薬として単体硫黄 (S_8) の酸化物 S_8O を考え、スキーム 2 と同様の反応を行ってみた

ところ、収率としては劣るものの、同様な結果が得られた⁸⁾。そこで、この S_8O と反応するものは他にないかと探索したところ、シクロヘプタトリエン(9)や *cis*-および *trans*-シクロオクテン(10)が反応してそれぞれ対応する含硫黄化合物を生成することが分かった(スキーム3)^{6,9)}。9との反応物である二環式チオスルフィナート 11 は先の 7 の前駆体である⁶⁾。また、10との反応では S_3 が捕捉されたかたちのトリチオラン 12 が生成した。これは、適当な捕捉剤がないとき、 S_2O が S_3 と SO_2 に不均化するのに対応するが、実際に溶液中でそのような不均化反応が起こっているかは不明で、 S_8O と 10 が直接反応していることも考えられる。12 を酸化すると、一酸化物から四酸化物までの位置および立体異性体が生成するが、これらの構造決定はまず NMR で推定した後、最終的には X 線により決定した⁹⁾。12 を水素化アルミニウムリチウム ($LiAlH_4$) で還元するとジチオール 13 が得られた。



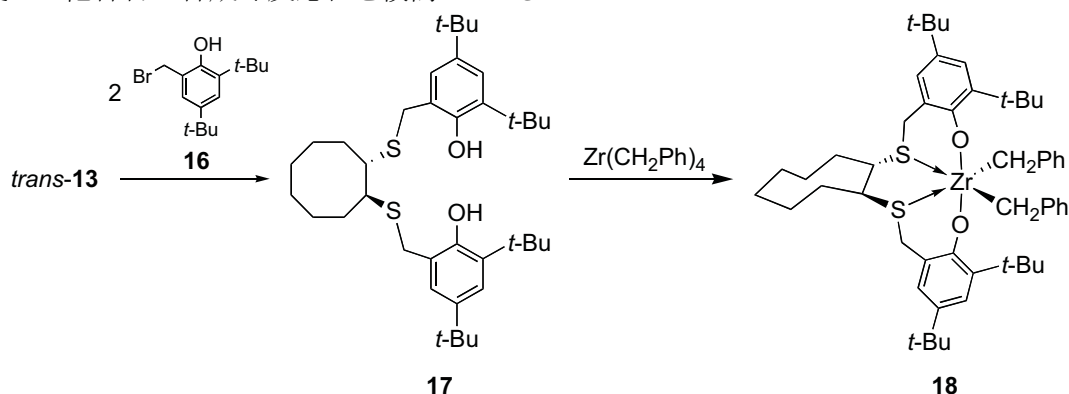
Scheme 3

この研究のさらなる展開としてジチオール 13 を金属錯体の配位子として用いることを検討した。特に *trans*-13 は C_2 対称性をもつので、光学活性な *trans*-13 を用いて不斉合成への展開も考えられる。現在、二座配位子および四座配位子のコアとしての利用を検討しているが、*trans*-13 はより簡便に大量合成できる別法で合成している¹⁰⁾。二座配位子としては、*cis*-および *trans*-13 から白金錯体 14 を合成し、次いで白金-イリジウム錯体 15 へと誘導した。この二核錯体 15 はアルキンのヒドロシリル化のよい触媒となる¹¹⁾。



Scheme 4

一方、*trans*-13 に 2 当量の臭化ベンジル誘導体 16 を反応させて [OSSO] 型四座配位子 17 を合成し、これに $Zr(CH_2Ph)_4$ を作用させて C_2 対称性のジルコニウム錯体 18 を得た。この 18 に $B(C_6F_5)_3$ や $(Ph_3C)[B(C_6F_5)_4]$ などを作用させるとベンジル基の一つが取れて対応する Zr カチオン錯体となるが、これは 1-ヘキセンのポリマー化の高活性触媒となり、生成する ポリ(1-ヘキセン)はほぼ完璧なイソタクチックポリマーであった¹²⁾。現在、配位子 17 を用いる様々な金属錯体の合成と反応性、17 や 18 の 8 員環部の員数を変えた化合物の合成や反応性を検討している。



Scheme 5

以上, テトラチオラン 2,3-ジオキシド **3** の構造決定からの現在の研究に至る展開について紹介したが, 本研究は文献に挙げた共著者との創意工夫と努力によるものであり, 共著者のすべてに感謝いたします. また, 本稿では触れませんでした, 特に MS の測定において様々なトラブルに親切に対応して下さいったセンター技術職員であった久保正雄さん, 長年にわたり元素分析をして頂いた森久保恵美子さんに, あらためて感謝申し上げます.

文献

1. (a) A. Ishii, T. Akazawa, M.-X. Ding, T. Honjo, J. Nakayama, M. Hoshino, M. Shiro, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 4914 (1993). (b) 石井昭彦, 有機合成化学協会誌, **55**, 897 (1997).
2. A. Ishii, M. Nakabayashi, J. Nakayama, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 7959 (1999).
3. 石井昭彦, 有機合成化学協会誌, **64**, 395 (2006).
4. H. Oshida, A. Ishii, J. Nakayama, *Tetrahedron Lett.*, **43**, 5033 (2002).
5. H. Oshida, A. Ishii, J. Nakayama, *J. Org. Chem.*, **69**, 1695 (2004).
6. A. Ishii, S. Kashiura, H. Oshida, J. Nakayama, *Org. Lett.*, **6**, 2623 (2004).
7. A. Ishii, M. Ohishi, K. Matsumoto, T. Takayanagi, *Org. Lett.*, **8**, 91 (2006).
8. A. Ishii, T. Kawai, K. Tekura, H. Oshida, J. Nakayama, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **40**, 1924 (2001).
9. (a) A. Ishii, M. Suzuki, R. Yamashita, *Tetrahedron*, **62**, 5441 (2006). (b) A. Ishii, M. Suzuki, T. Sone, N. Nakata, *Phosphorus, Sulfur, Silicon*, **184**, 1184 (2009).
10. A. Ishii, A. Ono, N. Nakata, *J. Sulf. Chem.*, **30**, 236 (2009).
11. N. Nakata, M. Sakashita, C. Komatsubara, A. Ishii, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 447 (2010).
12. A. Ishii, T. Toda, N. Nakata, T. Matsuo, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 13566 (2009).

プラズマ重合反応で形成された非磁性マトリクスを有する グラニューラー軟磁性薄膜

Soft magnetic granular thin films with the plasma polymerized non-magnetic matrix

大学院理工学研究科物質科学部門 柿崎 浩一, 神島 謙二, 平塚 信之

Department of Functional Materials Science

Koichi KAKIZAKI, Kenji KAMISHIMA, Nobuyuki HIRATSUKA

Abstract

In this review a method for polymerization of fluorocarbon gas in argon plasma to obtain a novel granular structure was reported. We prepared granular films where FeCo fine particles were distributed in plasma-polymerized fluorocarbon matrix by a facing-targets rf magnetron sputtering method, and investigated the correlation between their structures and magnetic properties. The magnetization of the films prepared with the partial pressure of fluorocarbon gas between 0 and 1.0 mTorr decreased, because the FeCo content in a unit volume of a film decreased. However, the coercivity of the films decreased drastically with increasing the partial pressure of fluorocarbon gas above 0.4 mTorr. This is because the magnetic anisotropy of FeCo particles is decreased by the decrease of grain size. It was confirmed by a HR-SEM observation that the FeCo-(C₄F₈)_n films had the granular structure which was constituted by the very fine FeCo particles and the plasma-polymerized fluorocarbon matrix.

緒言

IT 技術の発展により, 生活環境のあらゆる場所に情報通信環境が整備され, 利用者は意識することなくネットワークを利用できるユビキタス社会が現実のものとなりつつある. ユビキタス社会においては物品の識別・管理や利用法などのあらゆる情報を手軽に取り扱えるようにする必要がある. そこで, この要求に応えるべく RFID (Radio Frequency Identification) の研究・開発が盛んに行われている. RFID ではタグとリーダライタの情報の送受信は電波もしくは磁界により行われ, リーダライタからの電磁波の反射波にタグの情報を乗せて返信するパッシブタグと, タグ自身が送信機能を持つアクティブタグに大別できる. これらが使用する周波数は現在 13.56 MHz が主流であるが, さらに通信距離を伸ばせる 860-960 MHz 帯およびアンテナの小型化が実現可能な 2.45 GHz が研究されている.

このように高周波の電磁界を用いるため, タグを金属に近づけた場合, リーダライタからの磁界を受け, 金属に渦電流が生じて打ち消し合い, 受信感度が低下する. そこでタグと金属の間に軟磁性体を挟むことにより渦電流による感度低下を防ぎ, 受信感度を向上させることができる. この軟磁性材料に高飽和磁束密度および高透磁率に加え, 高周波においても安定した透磁率を持つものが必要とされている¹⁾. また, あらゆる形状のタグに適応できるよう, 柔軟性を有する感度向上シートとしての磁性材料を検討した.

本研究では高周波磁界中での使用を考慮し, 高抵抗率を持つマトリクス中に強磁性体微粒子を均一に分散させたナノ複合材料であるグラニューラー構造薄膜に着目した²⁾. 連続薄膜は高周波に伴う渦電流が大きくなるが, グラニューラー薄膜はマトリクスとなる高抵抗材料により渦電流を抑制できる. 従って, 金属磁性材料の長所である高飽和磁束密度および高初透磁率にマトリクスが有する高抵抗率を併せ持つことができると考えられる. 強磁性体としては金属磁性材料として最も大きな飽和磁束密度を有する Fe:70at.%, Co:30at.%合金を用いた. 一方, 非磁性

マトリクスとしては一般に SiO_2 , ZrO_2 などの酸化物が用いられるが³⁾, 本研究では柔軟性および平滑性に優れ, 高抵抗を持つフルオロカーボン重合物を採用した. フルオロカーボン重合物の導入にはプラズマ重合反応を利用した. Fig. 1 に示すように強磁性金属のスパッタ中に C_4F_8 ガスを導入することで重合反応が進み, 金属と重合物のナノ複合材料が基板状に形成される. また, 成膜用の基板としては柔軟性, 耐久性に優れたポリイミドフィルム的一种であるカプトンを用いている.

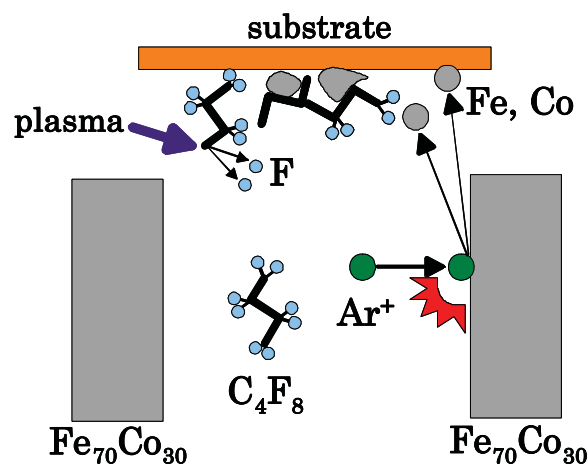


Fig. 1 Scheme of deposition of the $\text{FeCo}-(\text{C}_4\text{F}_8)_n$ granular thin films.

1. 実験方法

成膜には対向ターゲット式 rf マグネトロンスパッタ装置を用いた. ターゲットには純度 99.9% の Co 円板上に純度 99.99% の Fe チップを放射状に貼り付けたものを用い, 成膜後の組成が $\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30}$ となるよう調整した. チャンバー内を 4.0×10^{-6} Torr 以下に排気した後, Ar および C_4F_8 ガスを導入し, 全圧が 8.0 mTorr となるようにした. 膜中に導入するフルオロカーボン量は C_4F_8 ガス分圧により制御し, C_4F_8 ガス分圧は 0.4~1.0 mTorr の範囲で変化させた. 投入電力を 0.49 W/cm^2 とし, ポリイミド基板上に膜厚が 240 nm となるよう成膜した.

得られた膜の表面および断面の微細構造は走査型電子顕微鏡(日立 S-4100)を用いて観察した. 膜の結晶構造は X 線回折装置(リガク Ultima-III)により同定した. 磁気特性は振動試料型磁力計(玉川製作所 TM-VSM261483-HGC)を用いて膜面内の直交する 2 方向を測定した. また, 膜の電気抵抗率は直流 4 端子法を用いて測定した. なお, 膜の組成はエネルギー分散型蛍光 X 線分析装置を用いて定量した.

2. 結果および考察

Fig. 2 は異なる C_4F_8 ガス分圧で成膜した $\text{FeCo}-(\text{C}_4\text{F}_8)_n$ グラニューラ薄膜の表面 SEM 像を示す. C_4F_8 ガスを導入していない FeCo 合金薄膜表面においては約 50 nm 四方の板状の結晶粒子が観測される. 一方, C_4F_8 ガスを導入したすべての $\text{FeCo}-(\text{C}_4\text{F}_8)_n$ グラニューラ薄膜では FeCo 結晶粒子が微細化されることが確認できる. また, C_4F_8 ガス分圧の増加に伴い FeCo 結晶粒子の粒径が減少し, 板状の粒子から球状の粒子へ変化する. この結果より膜中に導入されたフルオロカーボンが FeCo 粒子の成長を抑制し微細化することが確認された.

Fig. 3 は異なる C_4F_8 ガス分圧で成膜した $\text{FeCo}-(\text{C}_4\text{F}_8)_n$ グラニューラ薄膜の X 線回折図を示す. 回折角 2θ が $15 \sim 25^\circ$ の範囲に見られる回折線は基板として用いたポリイミド樹脂によるものである. C_4F_8

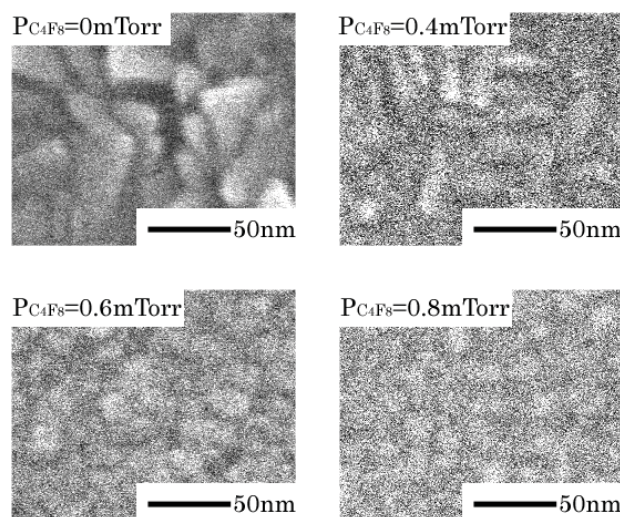


Fig. 2 Surface HR-SEM images for the $\text{FeCo}-(\text{C}_4\text{F}_8)_n$ granular thin films prepared with the various partial pressure of fluorocarbon gas.

ガスを導入していない FeCo 合金薄膜では bcc-FeCo 相の(1 1 0)面からの回折線が観測される. FeCo 合金は $\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30}$ の組成において bcc 構造をとり, bcc 構造では(1 1 0)面が最密面となることから, 対向ターゲット式 rf マグネトロンスパッタ法により成膜された FeCo 合金薄膜においても(1 1 0)面が優先的に配向したと考えられる. 一方,

C₄F₈ ガスを導入した膜では、いずれの膜においても FeCo 相は結晶化しておらず、微結晶またはアモルファス状態となる。これはフルオロカーボンマトリクスにより FeCo 磁性粒子の結晶成長が抑制され、微細化されたことによると推測される。

Fig. 4 は FeCo グラニューラー薄膜の飽和磁化値 (M_s)、磁化容易方向および磁化困難軸方向の保磁力 (H_{ce} および H_{ch}) の C₄F₈ ガス分圧依存性を示す。C₄F₈ ガス分圧の上昇に伴い飽和磁化値が低下することから、膜中のフルオロカーボンマトリクス量の増加が示唆される。また、 $P_{C_4F_8}=0.6$ mTorr までは飽和磁化値が 1000 emu/cm³ 以上を保っているが、それ以上では急激に減少する。一方、磁化容易方向の保磁力および困難方向の保磁力ともに C₄F₈ ガス分圧の上昇に伴い減少する傾向を示す。これはフルオロカーボンマトリクスによる粒子の微細化により FeCo 合金が本来有している結晶磁気異方性が低減されたためと考えられる。基板としてポリイミドフィルムを用いた場合においても C₄F₈ ガス分圧による磁気特性の変化の傾向は溶融石英ガラス基板を用いた場合⁴⁾と同様であり、フルオロカーボンをマトリクスに用いたグラニューラー構造薄膜は軟磁気特性の改善に有効であることが示唆された。

Fig. 5 は FeCo-(C₄F₈)_n グラニューラー薄膜における抵抗率の C₄F₈ ガス分圧依存性を示す。C₄F₈ ガス分圧が増加するに従い抵抗率が増大し、グラニューラー構造の形成が確認される。しかし、C₄F₈ ガス分圧 0.8mTorr の膜では抵抗率が減少する。これは、抵抗率が約 103 $\mu\Omega\text{cm}$ であることからフルオロカーボンの過剰成長によりグラファイトが生成したためと考えられる。以上のようにグラニューラー化により抵抗率が増加したことで渦電流損失を抑制する効果が期待できる。今後は RFID の使用帯域を考慮した電磁波吸収特性の評価、ならびに更なる軟磁気特性の改善を行う予定である。

3. まとめ

FeCo-(C₄F₈)_n グラニューラー薄膜を対向ターゲット式スパッタ法によりポリイミド基板上に成膜し、その結晶構造および磁気特性を調べたところ以下

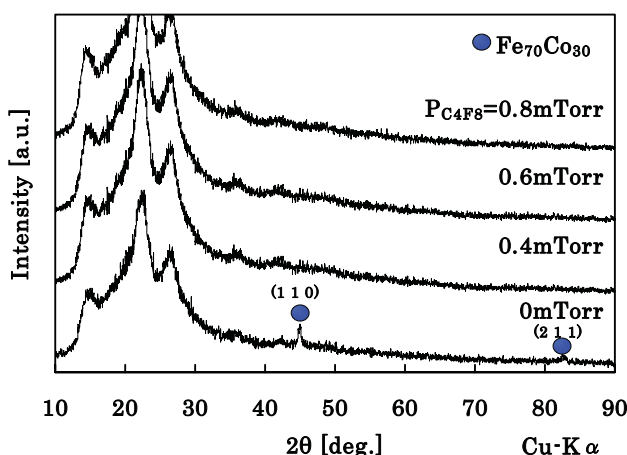


Fig. 3 X ray diffraction patterns for the FeCo-(C₄F₈)_n granular thin films prepared with the various partial pressure of fluorocarbon gas.

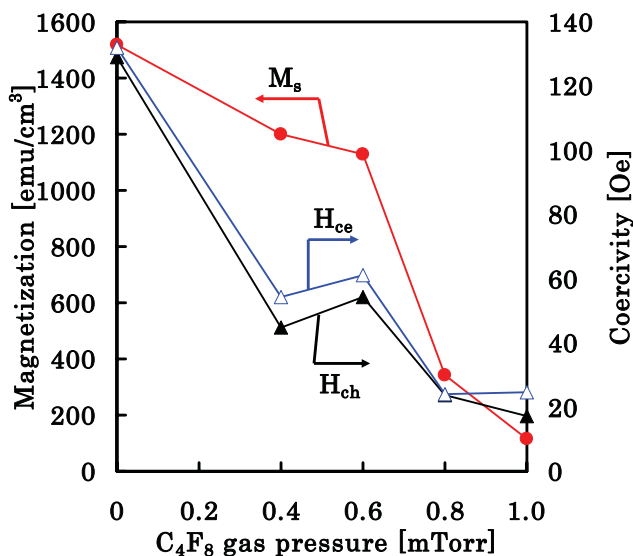


Fig. 4 Dependence of magnetization and coercivity on partial pressure of fluorocarbon gas for the FeCo-(C₄F₈)_n granular thin films.

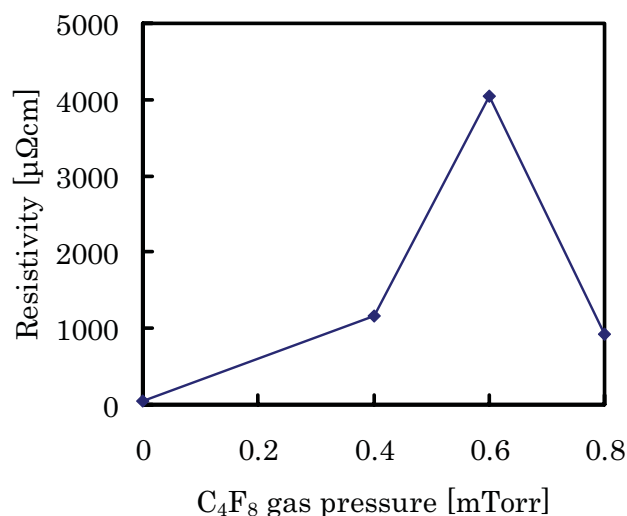


Fig. 5 Dependence of resistivity on partial pressure of fluorocarbon gas for the FeCo-(C₄F₈)_n granular thin films.

の結果が得られた。

- (1) 成膜時に FeCo 合金スパッタとフルオロカーボンプラズマ重合を同時に行ったところ、フルオロカーボンマトリクスにより FeCo 粒子が微細化されたグラニューラー構造薄膜が形成された。
- (2) FeCo-(C₄F₈)_n グラニューラー薄膜では、FeCo 粒子の微細化により結晶磁気異方性が低減されたことで保磁力 (H_{ce}) が約 130 Oe から約 20 Oe に低減し、軟磁気特性が改善された。
- (3) FeCo-(C₄F₈)_n グラニューラー薄膜では、高抵抗率を有するフルオロカーボンマトリクスにより、電気抵抗は約 50 $\mu\Omega\text{cm}$ から最大で約 4050 $\mu\Omega\text{cm}$ へ増大した。
- (4) FeCo-(C₄F₈)_n グラニューラー薄膜の基板としてポリイミドフィルムを用いることで柔軟性・耐久性に富む複合材料として使用できる可能性が示唆された。

References

- 1) 井上能行; IC タグのすべて, 日本実業出版社, 150-151 (2004).
- 2) S.Ohnuma, et. al.; J.Appl.Phys.,79, (1996) 5130.
- 3) S.Ohnuma, et. al.; J.Appl.Phys.,85, (2000) 4574.
- 4) K. Kakizaki, et. Al.; J. Magn. Magn. Mater., 310 (2007) e870.

低温・低真空走査電子顕微鏡による植物組織・細胞の観察

Observation of plant tissues and cells by low temperature/low vacuum SEM

教育学部生物学研究室 金子 康子

Biology Section in the Faculty of Education

Yasuko KANEKO

Abstract

Novel three dimensional images were obtained from rapidly frozen plant tissues and cells with a combination of the Alto 1000 cryo system and a low vacuum scanning electron microscope (Hitachi S-3400N). Segments of plant tissue were frozen in slush nitrogen and set in the cryo system. The sample was then fractured with a cooled knife and placed onto the specimen stage in the SEM. After appropriately subliming ice, a back scattered electron (BSE) image was obtained in low vacuum mode. While the fine structure of the cell surface could be observed with an accelerating voltage of 5 kV, intracellular ultrastructure was clearly visible through the cell wall at an accelerating voltage of 15 kV. The method allows the study of internal ultrastructure of plant cells and function close to the living state without lengthy specimen preparation process.

低温・低真空走査電子顕微鏡が平成 21 年度に科学分析支援センターに導入された。これは、汎用のナチュラル SEM (Hitachi S-3400N) に新開発の簡易型クライオシステム (Alto 1000) を装着し、凍結生物試料の長時間におよぶ観察を可能にした装置である。この装置を活用して、主に植物試料を対象に、どのような観察を行うことができるのか、現状と今後の可能性について紹介したい。走査電子顕微鏡は、数十倍程度の低倍像から数万倍にいたる高倍像まで幅広い倍率で、焦点深度の深い立体的なイメージを得ることができることから、様々な生物試料表面の微細構造観察に用いられてきた。走査電子顕微鏡で観察するために、水分を含む生物試料では通常、化学固定の後、脱水、乾燥、金属コーティングという煩雑な試料作製過程を経ることが多かった。しかし、特に植物組織では、短時間の観察であれば生の試料を切り出して直接観察することが可能であることが示され⁽¹⁾、この方法によって多様な植物の表面微細構造や形態形成過程を手軽に追跡することができるようになった⁽²⁾。しかし、生試料の直接観察は観察時間が数分間に限られ、数千倍を超える高倍での観察は難しいという限界があった。

細胞を生きている状態でそのまま観察することができる光学顕微鏡とは異なり、電子顕微鏡観察においては、生きている状態にできるだけ近い試料をいかに調整するかが大きな課題である。急速凍結は生物の活動を瞬時に固定する物理的な固定であり、氷晶のない凍結状態が得られた試料では、細胞の微細構造と共に、細胞が含有するすべての物質をその場にとどめていることが期待できる⁽³⁾。低温・低真空走査電子顕微鏡は、このように良好な状態に凍結された生物試料の観察に威力を発揮する。写真は、急速凍結したマンネンロウ (ローズマリー) の葉をクライオシステム内で割断し、適度に氷を昇華させた後、低真空モード (30 Pa) で反射電子像観察を行ったものである。図 1a は低倍像で、表皮、葉肉細胞、維管束、腺毛など葉の断面の全体像を把握することができる。さらに、葉肉細胞には棒状の柵状組織細胞と、複数の突起をもつ海綿状組織細胞があり、細胞間には細胞間隙が広がっている様子などを鮮明に観察することができる。図 1b, c は表皮細胞の一部と柵状組織細胞の拡大像で、同じ視野を b は加速電圧

5kV, cは加速電圧 15 kV で観察したものである。図 1b では、切断により生じた破断した細胞壁片の形状がよくわかる。図 1c では、細胞膜の内側に沿って並ぶ、白玉のような形の葉緑体を、細胞壁を透過して観察することができた。本装置では、操作中に加速電圧を変えることは極めて容易で、次々と異なる加速電圧像を取得することができる。また、長時間にわたる観察中、観察試料はほとんど変化せず安定した状態を保っていた。

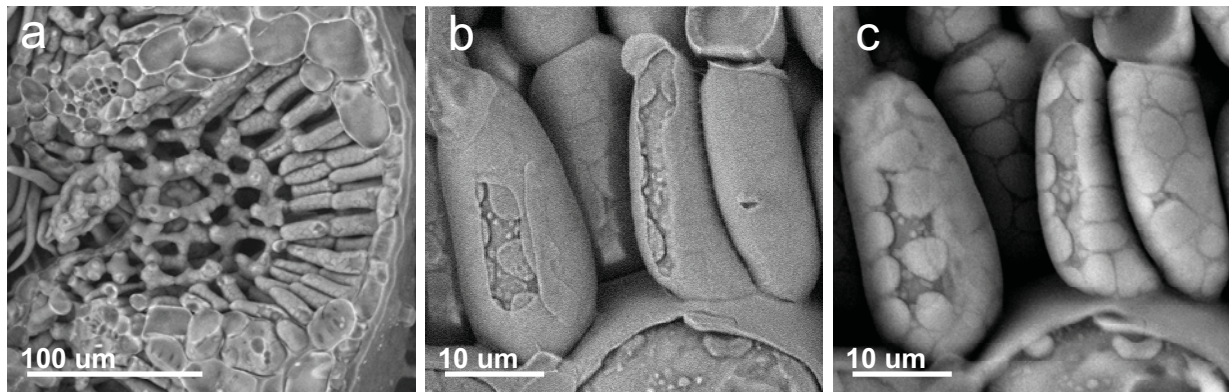


図 1

凍結生物試料観察を目指した旧来のクライオ SEM 装置では、試料表面に付着する霜や、電子線照射時の帯電が障害となり、鮮明な画像を得ることは極めて困難であった。本装置では、試料ステージの上方に、常時試料ステージより低い温度を保つアンチコンタミネーターが設置されており、観察試料表面に霜が付着することを防いでいる。また、低真空モードで観察することにより、試料表面が帯電することもない。加速電圧を変えることにより、試料表面からの深度を反映した全く異なる反射電子像(図 1b, c)が得られることは、新たな発見であった。長時間にわたる電子線照射が可能であることから、附属する EDX (エネルギー分散型 X 線分析装置) で元素分析を行うこともできる。生きている状態に近い細胞構造と物質の局在を保持している急速凍結試料の特徴を活かして、細胞の微細構造観察と同時に、元素の組成や分布を測定することにより、機能を探ることも夢ではなくなった。

文献

1. Kaneko, Y., Matsushima, H., Wada, M., Yamada, M. A study of living plant specimens by low-temperature scanning electron microscopy. J. Electron Microsc. Tech. 2: 1-6 (1985)
2. Arai, M., Saito, T., Kaneko, Y., Matsushima, H. Observation of flower bud formation by a simple direct SEM viewing method. J. Electron Microsc. 45: 168-170 (1996)
3. Nitta, K., Kaneko, Y. Simple plunge freezing applied to plant tissues for capturing the ultrastructure close to the living state. J. Electron Microsc. 53: 677-680 (2004)

溶媒による立体制御を利用したジアステレオマー塩法による 光学分割法の開発

Solvent-induced chirality control in the enantioseparation via diastereomeric salt formation

大学院理工学研究科物質科学部門 小玉 康一, 木村 友理亜, 安武 幹雄, 廣瀬 卓司

Department of Applied Chemistry

Koichi KODAMA, Yuria KIMURA, Mikio YASUTAKE, Takuji HIROSE

Abstract

Solvent-induced chirality control in the enantioseparation of 1-phenylethylamine **1** by *N*-(*p*-toluenesulfonyl)-(*S*)-phenylalanine **2** via diastereomeric salt formation was studied. (*S*)-**1**·(*S*)-**2** salt was preferentially crystallized as a less-soluble salt from aqueous alcohol, while (*R*)-**1**·(*S*)-**2** salt was mainly obtained by addition of solvents with a six-membered ring such as 1,4-dioxane, cyclohexane, tetrahydropyran and cyclohexene to 2-propanol. Further investigations were carried out from the viewpoints of molecular structures and X-ray crystallographic analyses. Crystallographic analyses have revealed that incorporation of the six-membered ring solvent molecule in (*R*)-**1**·(*S*)-**2** without hydrogen bonds changed the molecular conformation of (*S*)-**2** to stabilize the salt, which changed the selectivity of **1** in the enantioseparation..

緒言

光学活性体は香料や食品添加物などの様々な機能性化合物の合成中間体として工業的に広く用いられている。特に近年開発されている低分子医薬品の多くはキラル化合物であり、光学活性体とラセミ体では薬効が大きく異なる場合があるため、光学活性体の需要はますます高まっている。

光学活性体の入手法には多くの方法が知られているが、最も広く用いられている方法はジアステレオマー塩法による光学分割法である。ジアステレオマー塩法とはラセミ体の化合物に対して光学活性な分割剤を作用させ、得られたジアステレオマー塩対を再結晶によって分離精製する方法である (Fig. 1a)。一般に両方の立体の光学活性体を高純度で得るためには、両方の立体の光学分割剤が必要となる。しかし、天然由来のキラル化合物では一方の光学活性体しか得られず、安価に両光学活性体が入手可能な人工の光学分割剤も種類が限られているという問題点がある。

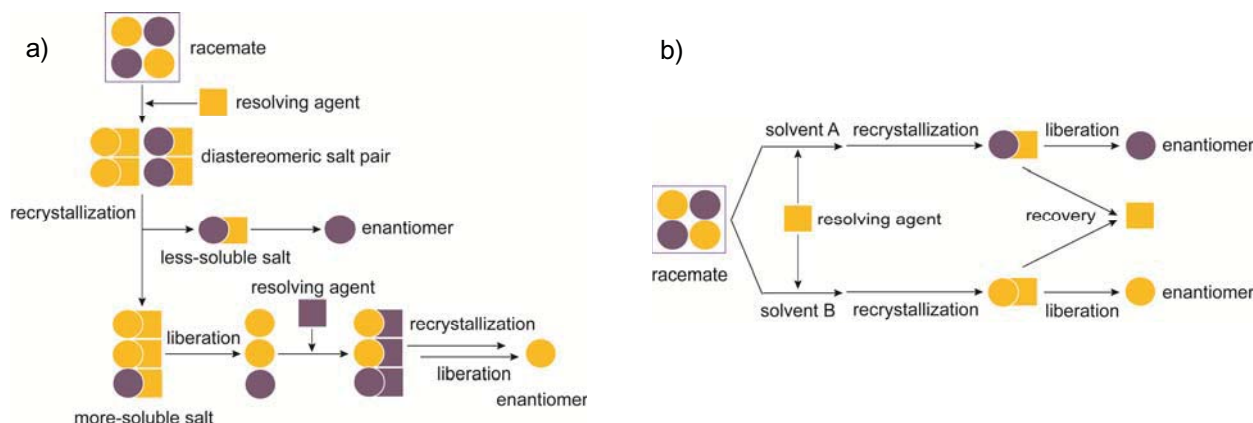


Fig. 1 Schematic representations of the optical resolution methods via a) conventional diastereomeric salt formation and b) solvent switch method.

そこで本研究では天然由来のキラル化合物を光学分割剤として用い、再結晶溶媒の種類を変えることによって、得られるジアステレオマー塩の立体を逆転させる方法(溶媒変換法)の開発を行った(Fig. 1b). また得られた各ジアステレオマー塩のX線結晶構造解析によって、結晶化溶媒の果たす役割を調査した。

1. *rac*-1-phenylethylamine(**1**)の *N*-(*p*-toluenesulfonyl)-L-phenylalanine(**2**)による光学分割における結晶化溶媒の検討

天然アミノ酸の一つである(*S*)-L-phenylalanine は安価に入手可能なキラル源であり、古くから光学分割剤としての利用がなされている。我々はその誘導体である *N*-(*p*-toluenesulfonyl)-(*S*)-phenylalanine(**2**)を光学分割剤として用いたラセミアミン(**1**)の光学分割における結晶化溶媒の影響を調査

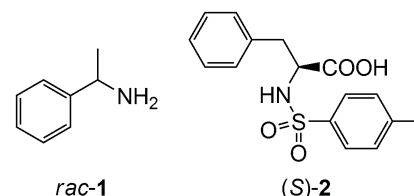


Table 1. Optical resolution of racemic **1** with (*S*)-**2** in water, alcohols and their mixture with 1,4-dioxane.

Entry	Solvent (wt/wt)	Yield (%) ^a	ee (%) ^b
1	H ₂ O	51	2 (<i>S</i>)
2	MeOH	51	18 (<i>S</i>)
3	EtOH	46	60 (<i>S</i>)
4	2-PrOH	70	68 (<i>S</i>)
5	Dioxane/H ₂ O (90:10)	69	48 (<i>R</i>)
6	Dioxane/MeOH (50:50)	67	53 (<i>R</i>)
7	Dioxane/EtOH (50:50)	63	36 (<i>R</i>)
8	Dioxane/2-PrOH (50:50)	59	15 (<i>R</i>)

a) Based on a half amount of the diastereomeric salts.

b) Determined by HPLC after derivatized to its acetyl amide.

した。その結果、結晶化溶媒として水またはアルコールを用いた場合には(*S*)-**1** が優先的に得られるのに対し、溶媒に 1,4-ジオキサンを添加すると、難溶性塩から得られるアミンの立体が(*R*)-**1** へと逆転することを見出した(Table 1)。この結果は Fig. 1b に示したように、結晶化溶媒を変えるだけで、高価な非天然型エナンチオマーを必要とせず、単一のエナンチオマーである(*S*)-**2** のみを用いて光学活性な **1** の両エナンチオマーを得ることができることを示している。

次に、添加する溶媒の形と大きさに着目し、1,4-ジオキサンと類似の構造を有する数種の環状化合物を結晶化溶媒として検討した(Table 2)。まずシクロヘキサンを溶媒として用い、2-プロパノールに対する混合比を 10% ずつ変化させ、光学分割を行った。その結果、1,4-ジオキサンと同じくシクロヘキサンを用いた場合にも 2-プロパノールに対する混合比を多くすると、得られるアミンの立体が(*S*)-**1** から(*R*)-**1** へと逆転することがわかった。さらに、同様の 6 員環構造を有するテトラヒドロピランやシクロヘキセンを用いた場合でも逆転現象が確認されたが、それとは対照的に、5 員環構造を有するテトラヒドロフランを用いた場合には立体の逆転は確認されなかった。以上の結果から、得られる **1** の立体の逆転現象には、結晶化に用いる溶媒分子の大きさおよび形状(6 員環構造)が極めて重要であることが示唆された。

Table 2. Optical resolution of racemic **1** with (*S*)-**2** in 2-PrOH/cyclic compounds mixed solvents.

Entry	Solvent (v/v)	Yield (%) ^a	ee (%) ^b
1	100:0	70	68 (<i>S</i>)
2	90:10	76	28 (<i>S</i>)
3	80:20	49	48 (<i>S</i>)
4	70:30	63	47 (<i>S</i>)
5	60:40	63	69 (<i>S</i>)
6	50:50	77	33 (<i>R</i>)
7	40:60	74	24 (<i>R</i>)
8	30:70	63	35 (<i>R</i>)
9	20:80	65	35 (<i>R</i>)
10	10:90	61	54 (<i>R</i>)
11	2-PrOH / THP (10:90)	69	56 (<i>R</i>)
12	2-PrOH / Cyclohexene (10:90)	52	42 (<i>R</i>)
13	2-PrOH / THF (10:90)	71	48 (<i>S</i>)

a) Based on a half amount of the diastereomeric salts.

b) Determined by HPLC after derivatized to its acetyl amide.

2. 光学分割剤の分子構造検討

上記の溶媒変換法のさらなる適用範囲の拡大を図るために、(S)-2 と比較して炭素数が1つ少なく、より単純な化合物である *N*-(*p*-toluenesulfonyl)-(R)-phenylglycine (3) および *N*-benzenesulfonyl-(S)-phenylalanine (4) を分割剤として用い、2-プロパノールおよびシクロヘキサンを溶媒とした *rac*-1 の光学分割を検討した (Table 3). しかし、いずれの分割剤を用いた場合でもシクロヘキサンの添加によって得られる 1 の立体の逆転は確認されず、(S)-2 を用いた場合と同条件では溶媒変換法が適用できないことがわかった. このことから光学分割剤に関しても、溶媒と同じくわずかな分子構造の違いが溶媒変換法の可否を決定していることがわかった.

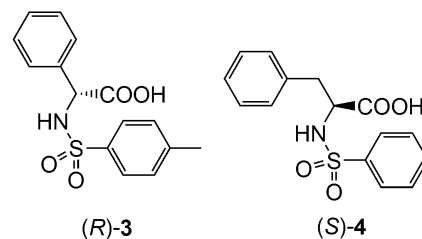


Table 3. Optical resolution of racemic 1 with various resolving agents derived from amino acids.

Entry	Resolving agent	2-PrOH		2-PrOH/cyclohexane (10:90, v/v)	
		Yield (%) ^a	ee (%) ^b	Yield (%) ^a	ee (%) ^b
1	(S)-2	70	68 (S)	61	54 (R)
2	(R)-3	59	50 (R)	73	47 (R)
3	(S)-4	30	47 (S)	74	48 (S)

a) Based on a half amount of the diastereomeric salts.

b) Determined by HPLC after derivatized to its acetyl amide.

3. 各ジアステレオマー塩((R)-1·(S)-2, (S)-1·(S)-2, (R)-1·(S)-2-solvent)の結晶構造解析

溶媒変換法において得られるアミン 1 の立体が逆転する理由を探るため、シクロヘキサンを用いて結晶化させた難溶性塩(R)-1·(S)-2 の結晶構造解析を行った. その結果、(R)-1 と(S)-2 はカルボン酸・第一級アミン塩に多く見られるカラム状水素結合ネットワークを形成しており、さらにカラム間の隙間に等モル量のシクロヘキサンを包接して結晶化していることがわかった (Fig. 2). 同様の包接現象は 1,4-ジオキサンやテトラヒドロピランの場合でも確認されたことから、溶媒として用いた 6 員環構造の分子の包接により(R)-1·(S)-2 塩が(S)-1·(S)-2 塩よりも安定化され、溶媒変換法を可能にしていることがわかった. またいずれの場合も包接された溶媒分子は分子間で水素結合を形成することなく、ファンデルワールス相互作用のみによって結晶内の空間に包接されていた. これは溶媒分子の大きさと形が極めて重要な因子であるという上述の結果を裏付けている.

光学分割の結果はそれぞれのジアステレオマー塩結晶の安定性の差に依存していると考えられるため、結晶の安定性は(R)-1·(S)-2-solvent > (S)-1·(S)-2 > (R)-1·(S)-2 の順であることが予想される. そこで、(S)-1·(S)-2, (R)-1·(S)-2 についても X 線結晶構造解析を行い、それらの比較を行った (Figs. 2-4).

3 種の結晶構造に共通する特徴として、アミン 1 とカルボン酸(S)-2 との間には水素結合によってカラム状水素結合ネットワークが形成されていたことが挙げられる. しかしこれを詳細に調べると、それぞれのカラム状ネットワークにはわずかな違いが見られた. 即ち、(S)-2 の立体配座に注目すると、(R)-1·(S)-2-solvent (Fig. 2) のように二つの芳香環がほぼ平行に配向している場合には 4 種の水素結合 (①~④) からカラム状ネットワークが形成されていたのに対し、(R)-1·(S)-2 (Fig. 3) のように芳香環がほぼ垂直に配向している場合にはカラム状ネットワーク形成に関わっている水素結合は 3 種 (①~③) だけであった. このことから、(R)-1·(S)-2-solvent ではより多くの水素結合による強固なネットワークが形成されており、(R)-1·(S)-2 よりも安定な結晶を形成していると考えられる.

さらに、(S)-1·(S)-2 (Fig. 4) では、平行型と垂直型の 2 種のカラム状ネットワークが 1:1 で結晶を構成していたことから、(S)-1·(S)-2 は(R)-1·(S)-2-solvent と(R)-1·(S)-2 の中間の安定性を有していると考えられる. 即ち、それぞれのジアステレオマー塩結晶の安定性は(R)-1·(S)-2-solvent > (S)-1·(S)-2 > (R)-1·(S)-2 の順であることになり、本系における光学分割の結果を矛盾なく説明することができた.

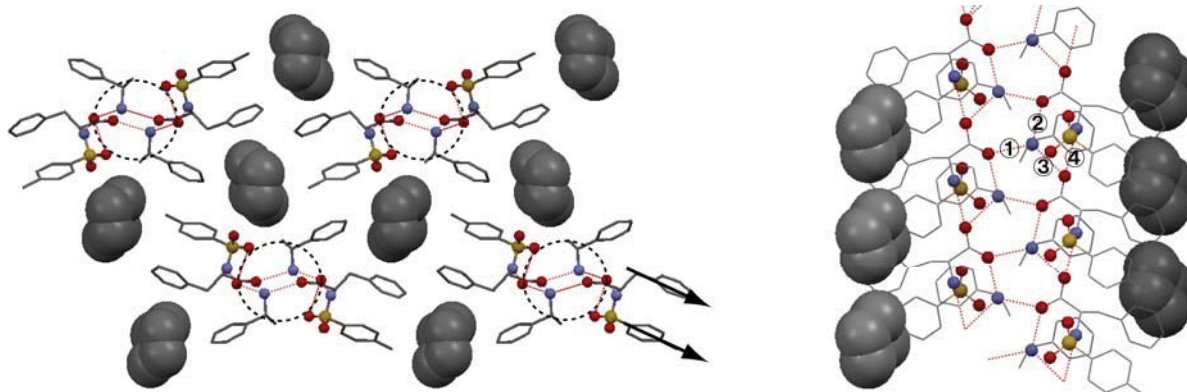


Fig. 2 Crystal structure of (R) -1· (S) -2-cyclohexane. a) Packing of the hydrogen-bonded columns viewed down the columnar axis. b) A columnar structure consisting of four kinds of hydrogen bonds. Hydrogen atoms are omitted for clarity and cyclohexane molecules are shown with CPK model. The dotted lines and circles show the hydrogen bonds and columnar networks, respectively.

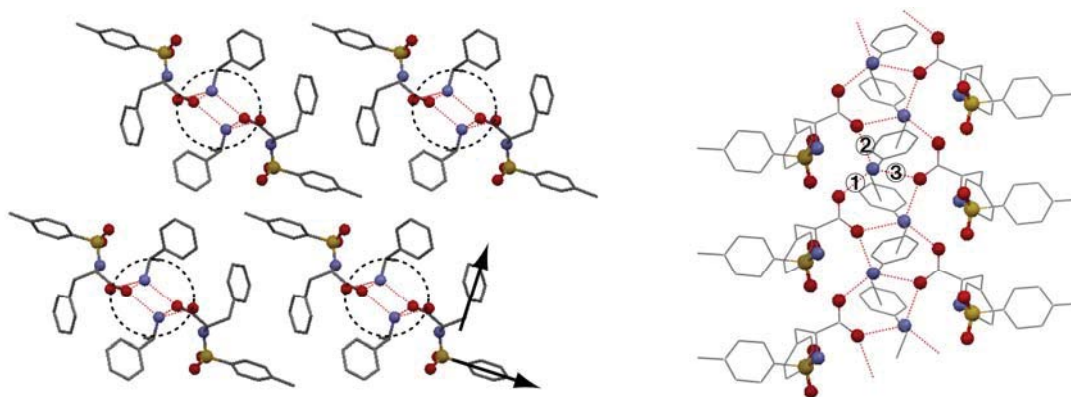


Fig. 3 Crystal structure of (R) -1· (S) -2. a) Packing of the hydrogen-bonded columns viewed down the columnar axis. b) A columnar structure consisting of three kinds of hydrogen bonds.

総括

本研究では光学分割の過程において結晶化溶媒を変えることによって両光学活性体を得ることができる「溶媒変換法」の開発を行った。立体の逆転現象には各構成成分の分子構造が大きく関与しており、溶媒および光学分割剤のわずかな炭素数1つの違いによって溶媒変換法の適用可否が決定されていた。

光学分割の効率を予測するには各ジアステレオマー塩結晶の安定性を知る必要があるが、一般に分子構造から結晶構造を予測することは難しく、本系のような多成分系ではその予測はさらに困難になる。今後は本方法の適用範囲を拡大していくことにより、どのような分子の組み合わせであれば効率的に溶媒変換法を適用できるかを予測することを目標とする。

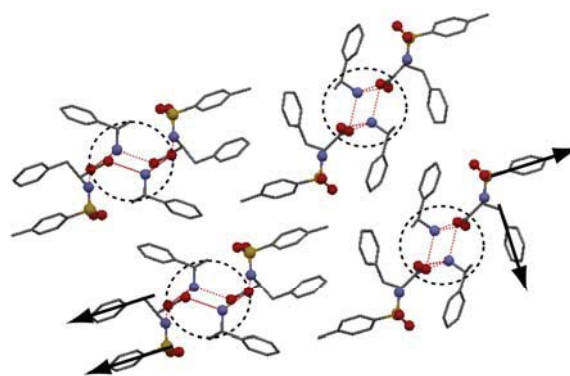


Fig. 4 Crystal structure of (S) -1· (S) -2 viewed down the columnar axis.

References

- 1) T. Hirose, M. Begum, M. S. Islam, K. Taniguchi, M. Yasutake, *Tetrahedron Asymmetry*, **2008**, *19*, 1641-1646.
- 2) K. Kodama, Y. Kimura, H. Shitara, M. Yasutake, R. Sakurai, T. Hirose, *Chirality*, in press.

シアノバクテリアの二種類のシャペロニン (GroEL) における機能分化

Functional specialization of GroEL homologues in cyanobacteria

大学院理工学研究科生命科学部門 仲本 準

Department of Biochemistry and Molecular Biology

Hitoshi NAKAMOTO

Abstract

The photosynthetic prokaryotic cyanobacteria generally have two copies of the *groEL* or chaperonin gene. The *groEL1* gene forms an operon with *groES*, whereas *groEL2* is not accompanied by *groES*. There is evidence for some specificity of *in vivo* function in these two GroELs. We have shown that GroEL1 can replace GroEL functionally in *Escherichia coli*, while GroEL2 cannot. GroEL1 appears to be essential in cyanobacteria, while the *groEL2* gene is dispensable under normal growth conditions. However, we showed that a *groEL2* mutant of *Thermosynechococcus elongatus* is high- and low-temperature sensitive. Our comparative biochemical characterization of the two GroELs showed that the cyanobacterial GroELs are mutually distinct and different from *Escherichia coli* GroEL. On the basis of our results, I propose the following hypothesis. GroEL1 plays an essential housekeeping role, like *Escherichia coli* GroEL. On the other hand, GroEL2 plays a role under stress that cannot be substituted by GroEL1. Cyanobacteria have acquired this unique chaperonin in order to sustain photoautotrophic life under changing environmental conditions.

シャペロンという言葉をご存知だろうか。社交界にデビューする若い女性に付き添う、介添え役の女性をさす言葉である。タンパク質の中にも、分子シャペロン (molecular chaperone) あるいは単にシャペロンと呼ばれるものが存在する(1)。細胞の中でタンパク質の合成をおこなうのは、リボソームという RNA とタンパク質からなる巨大な塊であるが、分子シャペロンは、リボソームで合成途中やできたばかりの若いポリペプチド (ひも状あるいは完全に折り畳まれていないポリペプチド) に付き添い、成熟 (機能的立体構造に折り畳む) を助け、必要な場合には社交場 (例えば細胞小器官) にまで連れて行き、一人前になったら離れるという、「立派な」働きをする。多数のアミノ酸がひも状に繋がったタンパク質が機能をもつためには、折り畳まれて、三次元の構造をつくる必要があることを考えると、「控目に見える」分子シャペロンはどんな細胞にとっても重要な働きをしているのではないかと想像されるが、分子シャペロンは、古細菌、真正細菌、真核生物に見出される普遍的なタンパク質である。

分子シャペロンの多くは、細胞が高温などのストレス (熱ショック) を受けると合成が促進 (誘導) される熱ショックタンパク質 (Hsp) である。熱ショック以外の、カドミウムや水銀などの重金属を含む有毒物質、酸化ストレス、グルコース飢餓、乾燥、塩ストレス等でも誘導される。ストレス下において、分子シャペロンはタンパク質の変性を防ぎ、変性したタンパク質を再生し、再生不可能な場合には分解を介添えする。換言すると、分子シャペロンは細胞プロテオームの恒常性維持 (proteostasis) のために重要な役割を果たしているといえる。ストレス下ではタンパク質が変性するので、細胞はより多くの分子シャペロンを必要とし、Hsp を誘導するのであろう。分子シャペロンの重要性は、ますます認識されつつあり、その機能不全によって引き起こされる病気 (chaperonopathy) も続々と報告されている。

代表的な分子シャペロンとしては低分子量 Hsp (sHsp)、Hsp60 (シャペロニンとも呼ばれる)、Hsp70、Hsp90、Hsp100 などのタンパク質ファミリーがあげられる。以前本誌にシアノバクテリアの Hsp に関する総説 (2) を寄稿さ

せてもらったが、ここでは前回ふれなかった Hsp60 に関する我々の研究を紹介したい。筆者らは、分子シャペロン遺伝子のクローニングから始めて、遺伝子発現調節、遺伝子翻訳産物(分子シャペロンタンパク質)の細胞及び試験管レベルにおける機能解析へと一步一步研究を進めてきたが、科学分析支援センターにおけるアイソトープ実験は必須のものであった。

さて、筆者の分子シャペロン研究は、研究室の学生が(光合成遺伝子をクローニングするつもりが)誤って *groEL* 遺伝子を単離した(遺伝子データベース登録番号 D86384)ことに端を発する。GroEL(遺伝子名の場合は *groEL* で、その翻訳産物であるタンパク質の場合には GroEL と記す)は、Hsp60 の一つである。大腸菌の相同遺伝子とは異なり、好熱性シアノバクテリア(らん藻)由来の、この遺伝子の近傍には *groES* 遺伝子が存在しなかった(3)ので、我々は何かの間違いかもしれないと心配した。シアノバクテリアの細胞抽出液中に、この遺伝子の翻訳産物が本当に存在するかどうかを調べるために、檜山哲夫先生(前代謝学研究室教授)が、SDS-PAGE で分離された Hsp の N 末端アミノ酸配列を解析されたところ、驚くべきことに、クローニングされた遺伝子由来の GroEL に加えて、これと相同なもう一つ別の GroEL が存在することが明らかになった。これは、大腸菌とは異なりシアノバクテリアには二種類の *groEL* 遺伝子が存在することを示唆するもので、私と、他大学から博士前期課程に入学(1993 年)してきた田中直樹君とが、この GroEL をコードする遺伝子をクローニングすることになった。当時はまだ、シアノバクテリアのゲノム全塩基配列が決定されていなかった。遺伝子のクローニングは時間・労力を要する幾つもの過程からなる。簡単に述べると、全ゲノムの DNA 配列が網羅されている DNA 断片(ゲノム DNA ライブラリー)の中から[放射性同位元素で標識した、目的遺伝子と相補的な配列をもつ DNA 断片(プローブ)を用いて]目的の遺伝子を含む断片を選び出し(スクリーニングし)、その後、サザンブロット解析、サブクローニング、塩基配列決定等を繰返して、(完全長)遺伝子をクローニングし、その塩基配列を明らかにする。アミノ酸シーケンサーで決定された 10 数個のアミノ酸からなる配列を手掛かりにしてプローブを作製するわけであるが、一種類のアミノ酸に対して複数のコドンが対応しているために、アミノ酸配列から遺伝子塩基配列を推定して「良いプローブ」を作製するのは難しい。良くないプローブを用いると、一万個以上のゲノム DNA 断片から目的の遺伝子断片を探し出すのは困難であり、目的のものではない遺伝子をクローニングしてしまう可能性が大きくなる。田中君には、かなりリスクの大きいプロジェクトになりそうだと言ったが、全く恐れることなく研究に取り組み、こちらが期待する以上の成果を出した。サザンブロット解析、塩基配列決定、ノザンブロット解析、そして転写開始点決定のためのプライマー伸長実験等を行うために何度もアイソトープ実験施設を利用した。台風が来て多量の雨に見舞われたとき、私たちの研究室のあった理学部 1 号館からアイソトープ実験施設棟までの間は水はけが悪く(大げさかもしれないが)川ようになった。靴下をぬぎズボンを捲り上げて、アイソトープ実験施設棟まで行き、いつもどおりに実験を続けていた田中君のことが忘れられない。田中君は博士後期課程にも進学し、最後まで粘り強く実験をして、研究に没頭し、さらに二つの Hsp 遺伝子のクローニング(登録番号 AB010001 及び AB002694)に成功し、四つの論文の著者となったが、それらの論文が発表された学術雑誌のインパクトファクターの合計は約 15 であった。

このようにして田中君がクローニングした *groEL* 遺伝子(登録番号 D78139)の上流(近傍)には、大腸菌のそれと同様に *groES* 遺伝子が存在した(4)。従って、大腸菌とは異なり、シアノバクテリアには二種類の *groEL* 遺伝子が存在し、一方は *groES* とオペロンを形成するが、他方はしないことが明らかになった。前者を *groEL1*、後者を *groEL2* と命名した。

なぜ、二種類の GroEL が存在するのだろうか。おそらく、それらの発現調節や機能が異なるのではないかと考えた。紙面の関係上、ここでは発現調節に関する研究(5, 6:この研究では、田中君と負けず劣らず研究に専念し続けた小島幸治君がプライマー伸長実験等を行うためにアイソトープ実験施設を利用させてもらった)にはふれず、GroEL の機能分化について述べたい。GroEL1 と GroEL2 の機能が異なるのかどうかを調べるために、シアノバクテリアの *groEL1* 及び *groEL2* 遺伝子を、大腸菌の *groEL* 遺伝子変異株に導入することにした。この変異株は通常温度では生育できるが高温では生育できない。もし、大腸菌の GroEL と同等の機能を有する場合には大腸菌は高温でも生育するようになるはずである。*groEL1* を導入すると大腸菌は高温で生育可能になった(4)が、

groEL2 遺伝子を導入しても (GroEL2 は大量に発現・蓄積したにもかかわらず) 生育できなかった (3). 次に, シアノバクテリアの *groEL2* 遺伝子を破壊してその機能を解析することにした. 常温性のものに比べると好熱性シアノバクテリアの遺伝子組換えは困難で時間を要したが, ようやく *groEL2* 遺伝子破壊株の構築に成功した (7). この遺伝子の破壊が可能であることから推測されるように, GroEL2 を持たないにもかかわらず, この株と野生株の通常培養条件下における生育に違いは見られなかった. しかしながら, この変異株は, 野生株が生育しうる高温下や低温下で, (野生株と同様に GroEL1 を蓄積したにもかかわらず) 全く生育できなかった. 常温性シアノバクテリアの *groEL2* 遺伝子破壊株も高温等のストレスに対して感受性であった. 一方, *groEL1* 遺伝子の破壊に成功したという報告はない. このような実験結果から, 筆者は, GroEL1 は大腸菌 GroEL と同様に, 平常時(やストレス下)の生育に必須の働きをするのに対して, GroEL2 は, ストレス下で GroEL1 では代替不可能な働きをするのではないかと考えている.

このように, GroEL1 と GroEL2 は異なる機能をもつと考えられるが, これらの GroEL の構造も異なるのだろうか. 我々は高度に精製された GroEL1 と GroEL2 を大量に調製し, これらの機能と構造を大腸菌 GroEL と比較した (8). ATP アーゼ活性やシャペロン活性に顕著な違いが見られたが, その原因はオリゴマー構造の不安定性にあることが示唆された. 大腸菌 GroEL は, 14 個の GroEL (サブユニット) が集まって (14 量体を形成して), 二段重ねのドーナツのような構造をしている. ドーナツの穴をふさぐように GroES が結合する. その結果できあがったドーナツの空洞部分の閉鎖空間の中に, 完全に折り畳まれていないポリペプチドや変性ポリペプチドが一つ入って, 細胞内の他のタンパク質から隔離され, 他の (例えば変性) タンパク質とあるまじき相互作用をすることなく, 折り畳む. 未熟あるいは変性ポリペプチド同士が相互作用しタンパク質が凝集すると細胞は死の危険に曝される. 従って, シャペロン機能を果たす上で, この構造形成は非常に重要であり, (当然のことだと思うが) 大腸菌等の GroEL は安定な 14 量体を形成する. これに対して, シアノバクテリアの GroEL のオリゴマー構造は不安定で, 種々の実験条件を試してようやく GroEL1 の 14 量体を検出することはできた. しかしながら, GroEL2 のそれを検出することは不可能であった. GroEL2 がストレス下で重要な機能を果たすには, 14 量体ではない, 大腸菌や他の生物とは異なるユニークな構造をとることが必要ではないかと考えて, 研究を進めている.

参考文献

1. Ellis J.
Proteins as molecular chaperones. *Nature*. 328:378-379, 1987.
2. 仲本準
シアノバクテリアの熱ショック応答. *CACS FORUM*. 22: 20-26, 2002.
3. Furuki, M., N. Tanaka, T. Hiyama and H. Nakamoto.
Cloning, characterization, and functional analysis of *groEL*-like gene from thermophilic cyanobacterium *Synechococcus vulcanus*, which does not form an operon with *groES*. *Biochim. Biophys. Acta (Protein Structure and Molecular Enzymology)*, 1294: 106-110, 1996.
4. Tanaka, N., T. Hiyama and H. Nakamoto.
Cloning, characterization, and functional analysis of *groESL* operon from thermophilic cyanobacterium *Synechococcus vulcanus*.
Biochim. Biophys. Acta (Protein Structure and Molecular Enzymology), 1343: 335-348, 1997.
5. Nakamoto, H., M. Suzuki and K. Kojima.
Targeted inactivation of the *hrcA* repressor gene in cyanobacteria.
FEBS Lett., 549: 57-62, 2003.

6. Kojima, K. and H. Nakamoto
A novel light- and heat-responsive regulation of the groE transcription in the absence of HrcA or CIRCE in cyanobacteria.
FEBS Lett., 581: 1871-1880, 2007.
7. Sato, S., M. Ikeuchi, and H. Nakamoto.
Expression and function of a groEL paralog in the thermophilic cyanobacterium *Thermosynechococcus elongatus* under heat and cold stress. FEBS Lett., 582:3389-3395, 2008.
8. Huq, S., K. Sueoka, S. Narumi, F. Arisaka, and H. Nakamoto
Comparative Biochemical Characterization of Two GroEL Homologs from the Cyanobacterium *Synechococcus elongatus* PCC 7942
Biosci. Biotechnol. Biochem., in press, 2010

分析支援センターの分析機器に支えられた研究

Research Supported by Analytical Instruments of Comprehensive Center for Science

理工学研究科物質科学部門 長谷川 登志夫

Department of Chemistry

Toshio HASEGAWA

Abstract

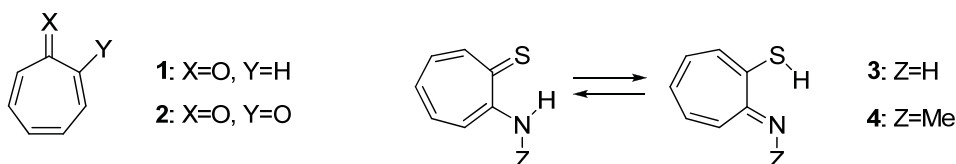
I have carried out lots of research using various analytical instruments from Comprehensive Analysis Center for Science, Saitama University. Particularly the NMR spectrometers are a very useful tool to solve the following problems. (1) Structural analysis of novel aromatic compounds both in solution and solid state. (2) Detection of unstable reaction intermediates and monitoring the reaction process using a variable-temperature controlled system. (3) Elucidation of natural compounds using a high sensitivity device and many kinds of 2D NMR spectroscopic techniques (COSY, NOESY, HMBC, HSQC *etc.*) All of these studies would not have been possible to accomplish without the center.

1. はじめに

分析センターができてからもう 30 年になると伺い、これまでの私の研究にこのセンターの存在がどれだけ大きなものであったかを、改めて感じました。私の研究は、センターの保有する機器、特に NMR の能力の向上によって支えられ変化していったように思います。これまでの研究のうち特にセンターの NMR 機器によって得られた成果が研究の鍵となっていた研究を振りかえってみたいと思います。

2. 新規芳香族化合物の構造

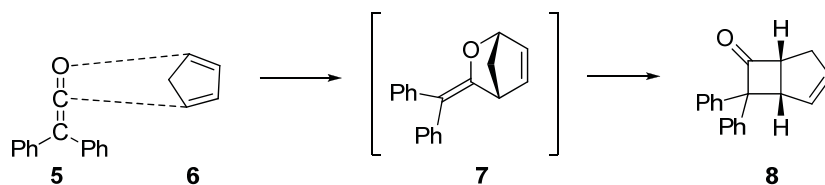
トロポン **1** に代表される七員環交差共役化合物は 6π 芳香族構造の寄与の期待から、新規の芳香族化合物として多くの研究がされてきました。また、この 2 位に水酸基が導入されたトロポロン **2** は互変異性体混合物として存在するといった特異な構造を有していることでも知られています。町口らのグループでは化合物 **2** の酸素原子の一つを硫黄原子にもう一つを窒素原子に置き換えた化合物 **3** および **4** の構造について検討しました。100℃から室温までの温度可変による測定が可能な ^{13}C NMR 分光法によって、これらの系が早い平衡混合物として存在していることを突き止めました¹⁾。



3. 不安定反応中間体の捕獲による反応機構の解明

ケテンは、オレフィンやジエンと容易に[2 + 2]環化付加反応して四員環化合物を生成します。町口らは、ジフェニルケテン **5** とシクロペンタジエン **6** との反応機構について NMR による検討を行いました。NMR 試料管中-100℃の低温から NMR の測定によって反応の追跡を行いました。さらに、検出した反応

中間体 **7** の構造を単離することなく種々の NMR 測定によって決定しました。その結果、この[2 + 2]環化付加反応は、[4 + 2] 環化付加反応とそれに続く転位反応の 2 段階で進行していることを明らかにしました²⁾。



4. 新規香気成分の単離とその構造決定

最後に、最近の研究について述べたいと思います。天然の香材に含まれる香気成分の構造決定には、1 mg 以下でも ^{13}C NMR の測定が可能な程の高感度と種々の 2D NMR 測定方法が必要です。幸いにもここ数年センターの NMR 分光器の感度は飛躍的にアップしています。このため、我々が取り扱っているテルペン類の構造がわずか 1 mg で完全に行うことが可能になっています。さらに、数種類の混合物であれば、単離することなく構造の決定、少なくとも推定ができます。今まで、GC-MS の独断場であったところに NMR という手法を導入できるようになりました。その結果、数十種類の含有成分が知られている白檀において、新規のセスキテルペン **9** と **10** を白檀の新規香気成分として見出すことができました³⁾。



5. おわりに

研究におけるセンターの重要性は今後さらに増していくものと思います。このようなセンターの存在は、センター教職員の方々のおかげによるものと感謝しております。

参考文献

- (1) Machiguchi, T.; Hasegawa, T.; Kano, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1993**, *66*, 3699-3706.
- (2) Machiguchi, T.; Hasegawa, T.; Ishiwata, A.; Terashima, S.; Yamabe, S.; Minato, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4771-4786.
- (3) Hasegawa, T.; Toriyama, T.; Ohshima, N.; Tajima, Y.; Mimura, I.; Hirota, K.; Nagasaki, Y.; Yamada, H. *Flavour and Fragrance J.* **2010**, in press.

光合成活性に応じた転写調節に関わる転写制御因子の解析 —質量分析装置 Autoflex III を用いて—

Mechanism of photosynthetic activity-dependent transcriptional regulation elucidated by MALDI-TOF MS spectrometry analysis using Autoflex III

大学院理工学研究科生命科学部門 日原 由香子

Department of Biochemistry and Molecular Biology

Yukako HIIHARA

Abstract

The redox state of the photosynthetic electron transport chain acts as a critical sensing mechanism by regulating the transcription of key genes involved in the acclimation response to a change in the environment. We have shown that small LuxR-type regulator, PedR, is involved in photosynthetic electron transport-dependent transcriptional regulation in the cyanobacterium *Synechocystis* sp. PCC 6803. We report here that thioredoxin (Trx) is identified as an interacting factor of PedR by pull-down assays and subsequent MALDI-TOF MS spectrometry analysis using Autoflex III. Under high-light conditions, it is likely that PedR is transiently inactivated upon reduction by reducing equivalents generated at the acceptor side of photosystem I and mediated by Trx. This is the first report showing the direct interaction between Trx and a transcriptional regulator to connect the redox state of the photosynthetic electron transport chain with changes in gene expression.

シアノバクテリアは植物の葉緑体の祖先生物であると考えられており、光合成研究のモデル生物として広く使われている。私はこのシアノバクテリアの一種である *Synechocystis* sp. PCC 6803 (以下 S.6803 と略記) を用いて、光合成と遺伝子発現制御の関係を調べている。光合成生物は、光・温度・栄養条件などの環境条件の変化に応じて細胞内の遺伝子発現のパターンを大きく変化させ、新しい環境条件になじもうとする。この際、環境条件の変化を細胞内に伝えるセンサーとして、光合成が重要な役割を果たしているのではないかと、ということが以前から提唱されていた。光合成活性は、光が強くなれば増加し、温度が下がれば減少する。このような光合成活性の変化が、遺伝子発現変動の引き金になるのではないかと考える。私自身、S.6803 を弱光から強光条件に移した際に、光合成電子伝達反応を阻害しておくと、通常は強光下で見られるはずの遺伝子発現変動の約半数が起きなくなることを観察していた。しかし、光合成活性の変化がどのように遺伝子発現変化に結び付くのか、その間をつなぐシグナル伝達経路については全く分かっていなかった。

こうした状況下で、私たちの研究室は、光合成活性に応じた転写調節に関わる S.6803 の転写制御因子を単離同定し、PedR (Photosynthetic electron transport dependent transcriptional regulator) と命名した (1)。PedR は光合成電子伝達活性の低い弱光条件下では、いくつかの遺伝子の転写活性化、または抑制に関わっているが、強光照射により光合成電子伝達活性が高まると、一過的な構造変化を起こして不活化する。それでは、光合成電子伝達活性の変化は、どのようにして PedR に伝えられているのだろうか？

そこで、プルダウン法という方法を用いて PedR と相互作用するタンパク質の探索を行った。N末端にHisタグを付加した精製 PedR タンパク質 (His-PedR) を S.6803 野生株の粗抽出液に添加し、しばらくインキュベートすることにより、His-PedR と相互作用タンパク質の複合体形成を促す。その後 His タグに親和性を持つ微細粒子(レジン)を加え、His-PedR を結合させてから微細粒子を遠心分離し、洗い操作の後に His-PedR を溶出した。このとき、コントロール実験として His-PedR を添加しない細胞粗抽出液に微細粒子を添加し、同様に洗い・溶出の操作を行った。こうして得られた溶出画分

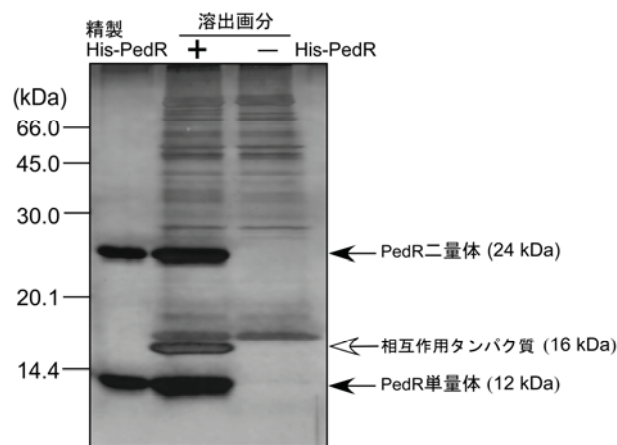


図 1. プルダウン法による PedR の相互作用タンパク質の単離。His-PedR を添加した溶出画分にはのみ、大きさが 16 kDa 相当のタンパク質が検出され、PedR の相互作用タンパク質であろうと考えられた(図 1)。

このタンパク質が何であるのかを同定するために、タンパク質バンドを切り出してタンパク質分解酵素のトリプシンで消化し、得られた消化断片ペプチド混合物を科学分析支援センターに設置されている質量分析装置、BRUKER 社の Autoflex III にかき、マスペクトル(横軸に検出された質量ピーク m/z 、縦軸に検出強度をとったスペクトル)を得た(図 2)。トリプシン等のタンパク質分解酵素は、特定のアミノ酸配列でペプチド鎖を切断するため、得られた質量ピークのリストは、人の指紋(fingerprint)のようにそのタンパク質に固有なパターンを示す。全ゲノム配列が明らかになっている S.6803 のような生き物では、この質量ピークリストを、その生き物が持つ全タンパク質の理論的な質量ピークリストと照合することで、タンパク質の同定を瞬時に行うことができる。この同定方法をペプチドマスマフィンガープリント法と呼ぶ。得られた質量ピークリストを、オンライン上の解析ソフト「Mascot」(<http://www.matrixscience.com/>)にて検索したところ、目的バンドは S.6803 のチオレドキシン TrxM (Slr0623) であることが明らかになった。また消化断片ペプチドの1つ($m/z = 1792$)をタンデム質量分析 (MS/MS) によりさらに解析したところ、その配列が LNTDENPNTASQYGIR であり、TrxM の部分配列であることが確認された(図 3)。

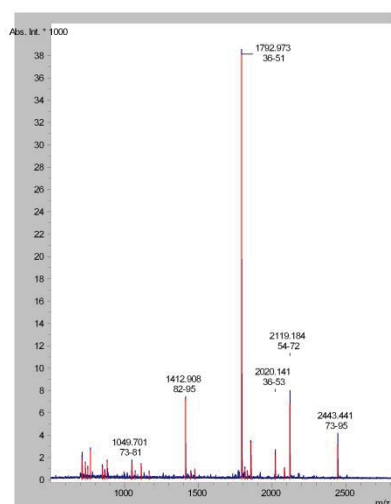


図 2. 相互作用タンパク質のトリプシン消化断片のマスペクトル。データベース検索によりチオレドキシン TrxM と同定された。

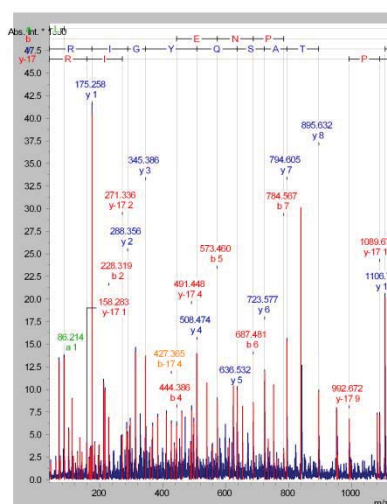


図 3. $m/z=1792$ の消化断片の MS/MS 解析結果。アミノ酸配列 LNTDENPNTASQYGIR が同定された。

チオレドキシンは細胞内に多く存在するタンパク質であり、自身が持つチオール基と標的タンパク質のチオール基間でチオール・ジスルフィドの交換反応を起こすことにより、酵素活性の調節などに関与していることが古くから知られている。S.6803 は 4 種類のチオレドキシンを持つが、今回の実験では、この内最も細胞内での存在量

の多い TrxM が単離されてきた。次には、ブルダウン法で検出された PedR とチオレドキシンとの相互作用が実際に起きているのかどうか検討する必要がある。そこで、精製 PedR と精製チオレドキシンを混合した場合に PedR の持つジスルフィド結合がチオレドキシンにより還元されることや、チオレドキシン還元酵素の遺伝子破壊株 (TrxM 自体の遺伝子破壊株は致死のため得られない) では、強光下での PedR の構造変化および不活化が起きないことなどを確認した。

以上の実験の結果、光合成電子伝達活性に依存した PedR の活性制御のメカニズムが明らかになった (図 4)。弱光下では PedR は活性型として転写制御を行っているが、強光下で光合成電子伝達活性が高まると、生成した還元力がチオレドキシンを還元、さらにチオレドキシンが PedR を還元し、PedR は一過的な構造変化を起こす。この構造変化の結果、PedR は不活化し、その支配下にある遺伝子群の発現レベルが変化する。このようなメカニズムで光合成電子伝達と遺伝子発現制御がリンクしていることを示すことができた(2)。

光合成生物において、チオレドキシンが光合成電子伝達鎖からの還元力を受けて、光合成活性依存的な制御を行うことは古くから知られていた。最近では、シアノバクテリア細胞や葉緑体の粗抽出液中から、チオレドキシンと相互作用する

タンパク質をアフィニティー精製する試みも行われ、多くの新規チオレドキシン標的タンパク質が同定されている。その結果、細胞内の多くの代謝過程が光合成活性依存的な制御を受けていることが明らかになったが、このアフィニティー精製法では、細胞内存在量の少ない転写制御因子を単離同定することはできず、チオレドキシンが遺伝子発現制御に関わっているかどうかは依然として不明であった。本研究が、チオレドキシンと相互作用し、光合成活性依存的に働く転写制御因子の世界初の報告例となる。

質量分析装置を使用するにあたり、科学分析支援センター専門技術員の新美智久さんに大変お世話になった。この場を借りてお礼を申し上げたい。

参考文献

- (1) Nakamura K and Hihara Y (2006) Photon flux density-dependent gene expression in *Synechocystis* sp. PCC 6803 is regulated by a small, redox-responsive, LuxR-type regulator. *Journal of Biological Chemistry* 281: 36758–36766.
- (2) Horiuchi M, Nakamura K, Kojima K, Nishiyama Y, Hatakeyama Y, Hisabori T and Hihara Y (2010) The PedR transcriptional regulator interacts with thioredoxin to connect photosynthesis with gene expression in cyanobacteria. *Biochemical Journal* 431: 135-140.

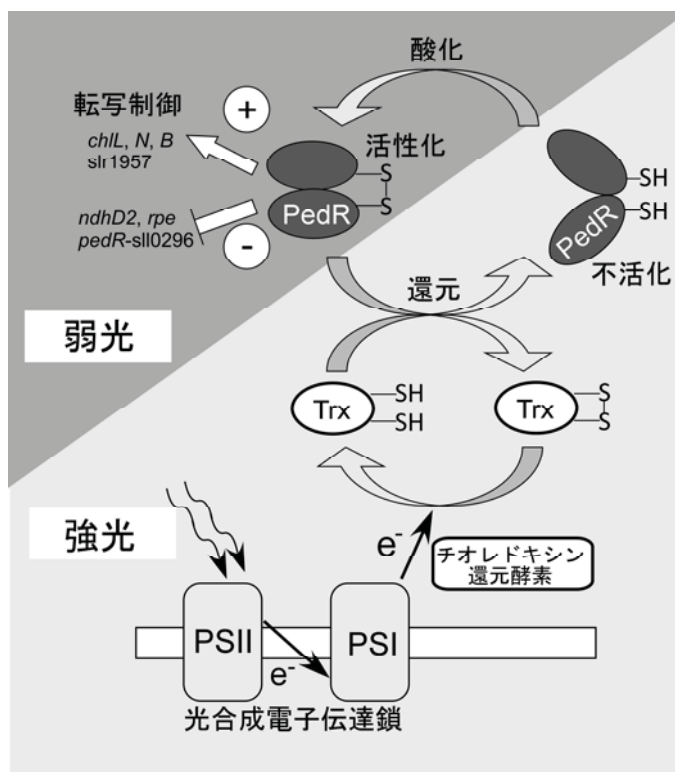


図 4. 光合成電子伝達活性に依存した PedR 活性制御の模式図。光合成電子伝達鎖からの還元力がチオレドキシン (Trx) を還元し、Trx がさらに PedR を還元する。還元型 PedR は構造変化を起こして不活化する。

リサイクル型 SEC によるチオシアロシド糖鎖の精製

Purification of thiosialosides by a recycle-type SEC

大学院理工学研究科物質科学部門 松岡 浩司

Division of Material Science

Koji MATSUOKA

Abstract

An efficient separation between fully acetylated thiosialoside methyl esters and fully acetylated Neu5Ac2en methyl esters was accomplished by means of the SEC method. Purity and structural elucidation of the isolated compounds were performed by a combination of elemental analyses and spectroscopic analyses, including IR, ^1H , and ^{13}C NMR, and mass spectroscopic analyses.

はじめに

生体内において普遍的に存在している複合糖質は、糖タンパク質、糖脂質、プロテオグリカンと呼ばれる物質の総称であり、それら複合糖質中の糖鎖は、ペプチド、核酸に次ぐ第三の生命鎖とも呼ばれ様々な生命現象に深く関与している。しかしながら、遺伝子の支配を受けず、また糖に起因する化学的特徴により複雑な構造を提示しているため、糖鎖構造と機能についての完全な解明には至っていない。しかしながら、生命現象に関連した情報の担い手として重要な情報を担っていることは間違いなさそうである。このような生理活性を持つ糖鎖に対する種々のタンパク質とのアフィニティーは、単独では通常 mM (10^{-3} M) のオーダーであり、それほど高いとはいえない。1970 年代における Lee らの先駆的な研究により、糖鎖の価数を増やすことにより著しい活性の向上が見られる現象(糖鎖クラスター効果)が見出された¹⁾。最近の研究において、細胞表層上では、糖タンパク質や糖脂質が、自己組織化によるパッチ²⁾あるいはラフト³⁾と呼ばれるマイクロドメインを形成することにより糖鎖のクラスター化が起こり、その結果として外来物質に対するアフィニティーの向上が発現していると考えられている。糖鎖デンドリマーは、このような機能性糖鎖を人工的に規則正しく共有結合により集積化させた分子であり、多価となった糖鎖の機能を効果的に発現し、著しい活性の向上ができると期待される⁴⁾。しかしながら、糖鎖自身の精製およびデンドリマーの精製においては、多くの問題が存在し、特にシアル酸の誘導体の単離・精製は極めて重要な課題であった。とりわけ、シアル酸のチオグリコシドの精製において、副生成物としてのグリカールの除去に困難が伴っていた⁵⁾。ここではその問題を分子量により分別できるサイズ排除クロマトグラフィー(Size-exclusion chromatography; SEC)を利用したので紹介したい⁶⁾。

結果と考察

シアル酸由来の 2,3-グリカール **3** の副生が、既知のクロリド **1** とチオ酢酸カリウム(KSAc)との単純な $\text{S}_{\text{N}}2$ 反応により目的とするチオアセテート **2** の生成とともに起こる。(図 1)これは、 $\text{S}_{\text{N}}2$ と同時に起こる脱離反応により HCl が抜けて生じる副生成物である。この副生成物の除去は、通常のクロマトグラフィー、結晶化などを試みたが、失敗に終わった。すなわち、化合物 **2** と **3** の TLC における R_f 値は、種々の展開溶媒を試したが同じであり、シリカゲルクロマトグラフィーによる精製も不可能であった。シアル酸由来のチオグリコシドの精製は、von Itzstein らによる報告例があるように、保護体においては極めて困難であるため、彼らは混合物を脱保護した後、HPLC により精製している⁵⁾。我々は、保護基を含む合成中間体において精製できないかと考え、SEC の利用⁷⁾を検討した。

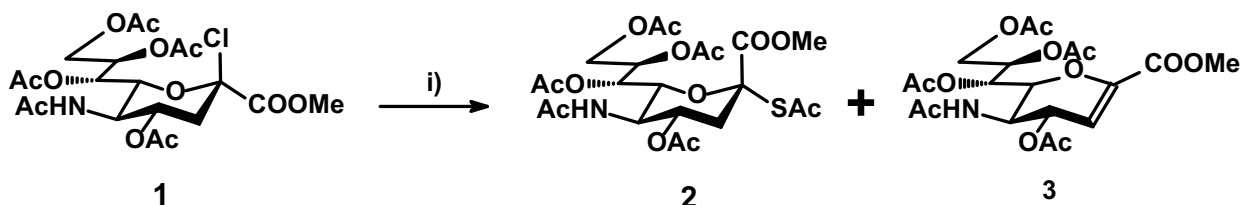


図 1. Reagents and conditions: i) KSAc (5 molar excess), dichloromethane, 0 °C → rt, 2 d.

一例として、図 2 にシアル酸チオグリコシド由来のオリゴ糖合成を示す。ハロゲン糖 **4** とチオアセテート **2** との縮合は、ジメチルアミン処理による **2** のチオラートとブロミドによるスルフィド形成反応により達成された。しかしながら、シリカゲルクロマトグラフィーによる精製においては、純粋な目的物の単離には至らず、グリカル **3** との混合物であった。**3** と **5** との混合物の ^1H NMR スペクトルを図 3A に示す。両化合物に起因する特徴的なシグナルが検出されている。シリカゲルクロマトグラフィーは固相と化合物の物理的吸着の度合による分離モードであるが、SEC は物理的吸着を伴わない分子量による分離モードである。そこで、異なる分子量の **3** と **5** の混合物に対する分離手法に SEC の適用を試みた。ここでは、カラムの理論段数を見掛け上格段に上げることができるリサイクル型 SEC 装置に着目し、その混合物の分離を実行した。

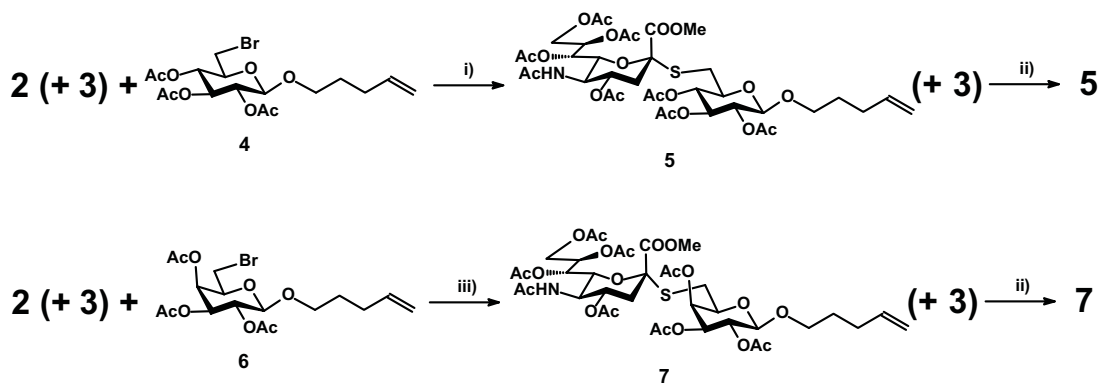


図 2. Reagents and conditions: i) Diethylamine (10 molar excess vs Br), DMF, 0 °C → rt, overnight; ii) purified by SEC; iii) K_2CO_3 , MeOH—DMF, 0 °C → rt, 2 d, then Ac_2O —Pyr, rt, overnight.

リサイクル型 SEC による **3** と **5** との混合物の分離プロファイルを図 4 に示す。**3** と **5** との混合物は、当初、単一ピーク(I)であり、全く異なる不純物(impurity)は最初のサイクルの段階で除去した。その後、単一ピーク I は徐々に分裂し、4 サイクル目には、ピーク II とピーク III の完全な分離とともにそれぞれの単離に成功した。グリカル **3** を含むチオアセテート **2** (図 3B), および単離したチオグリコシド **5** (図 3D) と **3** (図 3C) の ^1H NMR スペクトルは、それぞれの構造に特有のシグナルと純度情報を与えた。

この方法論の有効性を検証するために異なるシアロシドの単離を実施した。ハロゲン糖 **6** とチオアセテート **2** との縮合は、炭酸カリウム存在下、効率よく進行した。再アセチル化後、シリカゲルクロマトグラフィーによる精製を施すことにより、グリカル **3** との混合物として単離した。同様にして、この混合物をリサイクル型 SEC 装置により分離し、チオグリコシド **7** を純粋な化合物として単離することに成功した。これらの化合物は何れも質量分析、元素分析等の物性評価により構造確認された。

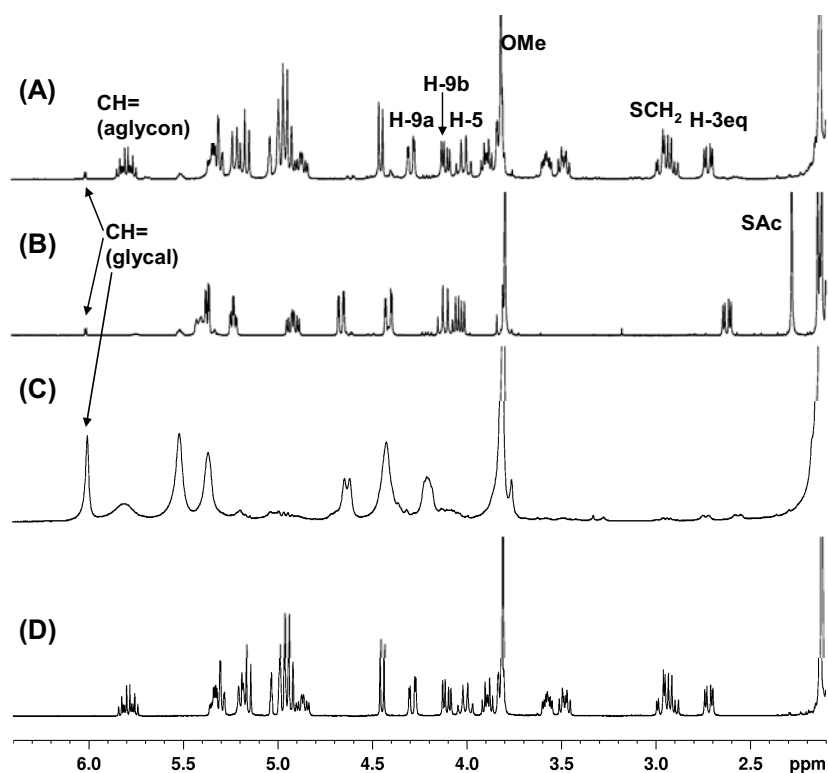


Figure 3. ^1H NMR spectra of (A) mixture of disaccharide **5** and glycal **3**, (B) thioacetate **2**, (C) glycal **3**, and (D) pure disaccharide **5**.

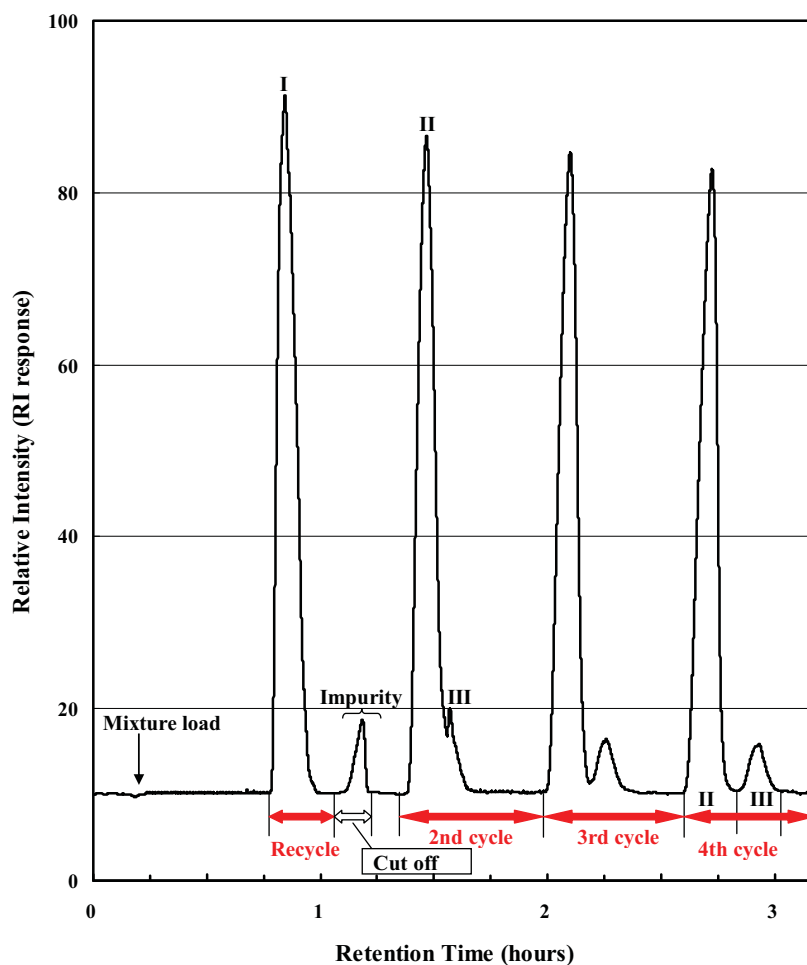


Figure 4. SEC profile of the separation of disaccharide **5** and glycal **3**. The inseparable mixture was injected into SEC columns at mixture load.

まとめ

ここではシアル酸由来のチオグリコシドの効率的な分離を目指し、リサイクル型 SEC 装置による分離方法が効果的であることを示した。得られた化合物の構造の同定および純度は、¹H NMR スペクトルにより分析した。さらに、それぞれの化合物の元素分析、質量分析測定を行うことにより、確かに目的とした化合物であることを確認した。

謝辞

本研究において紹介した分離技術は、小山哲夫博士、坂本純一博士、多喜田智春修士の協力により確立された。この場を借りて厚く御礼申し上げます。また、本研究において使用した NMR 装置、元素分析装置、質量分析装置は、本学科学分析支援センターに設置されている機器を利用させて頂いた。関連する教職員の方々に御礼申し上げます。

文献

- 1) Y. C. Lee, R. R. Townsend, M. R. Hardy, J. Lönngren, J. Arnarp, M. Haraldsson, and H. Lönn, *J. Biol. Chem.*, **258**, 199 (1983).
- 2) 箱守仙一郎, *別冊日経サイエンス*, **111**, 20 (1994).
- 3) 例えば, 山路顕子, *化学と生物*, **39**, 301 (2001).
- 4) a) K. Nishikawa, K. Matsuoka, E. Kita, N. Okabe, M. Mizuguchi, K. Hino, S. Miyazawa, C. Yamasaki, J. Aoki, S. Takashima, Y. Yamakawa, M. Nishijima, D. Terunuma, H. Kuzuhara, and Y. Natori, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **99**, 7669 (2000); b) H. Oka, T. Onaga, T. Koyama, C.-T. Guo, Y. Suzuki, Y. Esumi, K. Hatano, D. Terunuma, and K. Matsuoka, *Bioorg. Med. Chem.* **17**, 5465 (2009).
- 5) D.R. Groves, S.J. Bradley, F.J. Rose, M. Kiefel, and M. von Itzstein, *Glycoconjugate J.*, **16**, 13 (1999).
- 6) J.-I. Sakamoto, C. Takita, T. Koyama, K. Hatano, D. Terunuma, and K. Matsuoka, *Carbohydr. Res.* **343**, 2735 (2008).
- 7) T. Kimura, F. Xue, T. Kobayashi, T. Onoda, and H. Yamamoto, *Polymer J.*, **36**, 205 (2004).

合成フッ素マイカ層間に固定化したイミノピリジン鉄錯体による 原子移動型ラジカル重合

Atom Transfer Radical Polymerization of methyl methacrylate using iminopyridineiron complexes immobilized into fluorotetrasilicic mica interlayer

大学院理工学研究科物質科学部門 近藤 隆司, 大嶋 正明, 黒川 秀樹, 三浦 弘

Department of Applied Chemistry

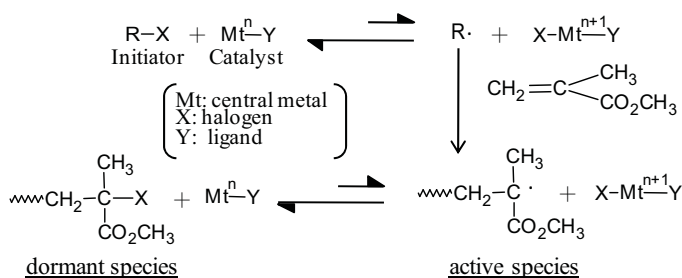
Takashi KONDO, Masa-aki OHSHIMA, Hideki KUROKAWA, Hiroshi MIURA

Abstract

The iminopyridine iron(III) and (II) complexes were immobilized into fluorotetrasilicic mica interlayers through the intercalation of the iminopyridine ligand into the mica interlayers and simultaneous coordination of the ligand to the interlayer metal cations. The prepared catalysts were used for atom-transfer radical polymerization (ATRP) of methyl methacrylate (MMA). The Fe^{3+} -based catalyst did not show a significant activity for the ATRP of MMA, whereas when ATRP was performed using the Fe^{2+} -based catalyst, PMMA (poly(methyl methacrylate)) was obtained. Two peaks were observed in the GPC curve of the produced PMMA. Because polydispersity index was higher than 2, free-radical polymerization occurred simultaneously. To suppress the free-radical polymerization, we varied initiator/catalyst molar ratio. On increasing the molar ratio from 2/1 to 4/1 (favorable conditions for free-radical polymerization), PMMA with higher M_w was obtained. In contrast, by decreasing the molar ratio from 2/1 to 1/1 (favorable conditions for ATRP), PMMA with lower M_w was obtained. Those results clearly indicate that the lower M_w peak in the GPC curve corresponds to PMMA produced by ATRP.

1. 背景

高分子化学において組成・構造の明確なポリマーの合成技術, 機能性高分子の分子設計は長年興味を持たれ, リビング重合はこれらを実現する有力な手法である. 活性種の安定化や重合条件の検討により, アニオン重合を始めとしてカチオン重合, 配位重合, 開環重合といったほとんどの重合系でリビング重合の可能性が見出された. しかしラジカル重合においては工業的に広く用いられている重合法でありながら, 活性種であるラジカルの反応性の高さゆえに, 二分子停止反応や連鎖移動反応といった副反応が頻発するため, リビング重合は困難とされてきた. そのような中, 1990 年代半ば Matyjaszewski ら¹⁾, Sawamoto ら²⁾により遷移金属錯体を触媒として用いた原子移動型ラジカル重合 (Atom Transfer Radical Polymerization : ATRP) が発見され, この反応によりリビングラジカル重合の進行が確認された. メカニズムを Scheme 1 に簡潔に示す. ATRP では開始剤にハロゲン化物を用い, 触媒が開始剤のハロゲンを引き抜くことでラジカルを生じる. そこへモノマーが反応して重合が進行するが, 重合の途中, 活性種であるラジカルは触媒から再



Scheme 1. Mechanism of ATRP

びハロゲンを受け取ることで一時的に不活性な状態(ドーマント種)へと移る. このハロゲンの受け渡しは平衡反応であり, 平衡は大きくドーマント種側へ傾いている. その結果ラジカルが低濃度一定に保たれ, 二分子停止反応, 不均化反応, 連鎖移動反応といった副反応を抑制して, 重合がリビング的に進行する. 現在までに報告されている ATRP では均一系触媒によるものがほとんどであり, 不均一系触媒による報告例^{3,4)}は極めて少ない. しかし, 不均一系触媒を用いること出来れば, 重合後, 触媒と生成物との分離が容易であり製造プロセスが大幅に効率化出来るため, 工業的な面では極めて重要である.

本論文では, 層状粘土鉱物である合成フッ素マイカ層間に金属錯体を固定化した不均一系触媒を用いて, メチルメタクリレート(MMA)の ATRP について検討した結果を紹介する.

合成フッ素マイカは, Figure 1 に示すように MgO_6 八面体シートを二つの SiO_4 四面体シートで挟むことにより一つの層を形成し, それらが積層した構造をとっている. 八面体シートの Mg^{2+} は一部欠損しており, そのために層は負に帯電している. 層と層の間には負電荷の補償のために Na^+ が存在し, この層間カチオンは他の金属カチオンと交換可能である(カチオン交換能). また層間に極性分子を取り込むインターカレーション能を有しており, これら二つの特徴を利用することで,

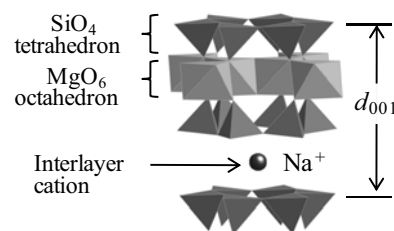


Figure 1. Structure of fluorotetrasilic mica

種々の金属錯体を層間に固定化することが可能である(層間固定化触媒). この独自の触媒調製で, 松田らは層間に bis(imino)pyridine Fe^{3+} 錯体を固定化した触媒を調製し, それらがエチレンの重合において非常に高活性であることを見出した⁵⁾.

本研究では層間固定化触媒を ATRP に応用し, 合成フッ素マイカの層間に鉄錯体を固定化した不均一系触媒を用いて MMA の ATRP について検討した.

ATRP では, 重合の進行には触媒である金属錯体がハロゲンを引き抜き, 酸化される必要がある. そこで錯体の酸化数に注目して, Fe^{2+} 及び Fe^{3+} 交換合成フッ素マイカ (Fe^{2+} -mica, Fe^{3+} -mica)を調製した. また配位子として, 他者の報告⁶⁾において iminopyridine が ATRP に利用されていることから, 2,6-dimethyliminopyridine [PI(2,6-Me₂)]を用いて, Fe^{3+} 系及び Fe^{2+} 系触媒を調製し, 重合活性及び生成するポリメチルメタクリレート(PMMA)の分子量, 分子量分布等を比較した.

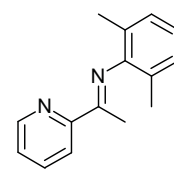


Figure 2.
2,6-dimethyliminopyridine
ligand

2. 実験方法

合成フッ素マイカのカチオン交換

合成フッ素マイカ(コープケミカル製, ME-100)を硝酸鉄(III)または硫酸鉄(II)水溶液中に分散させてカチオン交換を行った($\text{Fe}/\text{Na} = 10$, 2 回交換). 続いて得られた交換体をろ過により回収し, エタノール洗浄, 風乾した後, Fe^{3+} -mica については 200°C , 4 h の焼成, 真空排気を行った. また, Fe^{2+} -mica については酸化を防ぐために空気中での焼成は行わず, 真空排気のみを 200°C , 4 h 行った.

層間固定化触媒の調製

カチオン交換体をアセトニトリル中, PI(2,6-Me₂)配位子と窒素雰囲気下, 70°C , 120 h 接触させた (ligand/mica = Fe^{3+} :560 mol/g, Fe^{2+} :850 mol/g). その後アセトニトリル, トルエン, ヘキサン順にデカンテーション洗浄し, 室温で真空排気を 4 h 行って触媒とした(PI(2,6-Me₂)/ Fe^{3+} -mica, PI(2,6-Me₂)/ Fe^{2+} -mica).

MMA の ATRP

シュレンクに触媒 50 μmol , 溶媒:トルエン 3.53 ml, モノマー:MMA 1.07 ml (10 mmol), 開始剤:ethyl 2-bromoisobutyrate (EBiB) 0.25 M 0.40 ml (0.10 mmol)を加え窒素下, 攪拌しながら 90°C , 24 h 重合を行った.

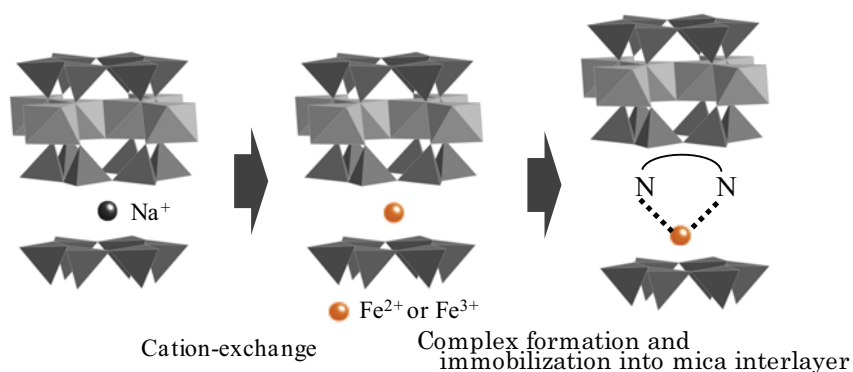


Figure 3. Outline of catalyst preparation

3. 結果と考察

3-1. 触媒のキャラクタリゼーション

XRDにより配位子のインターカレートの有無の確認をした。Figure 4より Fe^{3+} 系、 Fe^{2+} 系どちらの触媒も底面間隔がそれぞれ0.99 nm $\rightarrow$ 1.51 nm, 1.01 nm $\rightarrow$ 1.51 nmと広がっていることから、配位子が層間にインターカレートしていることが分かった。

3-2. MMAのATRP

調製した触媒を用いてMMAのATRPを行った。結果をTable 1に示す。PI(2,6- Me_2)/ Fe^{3+} -mica触媒を用いた場合には、PMMAは全く得られなかったのに対して、PI(2,6- Me_2)/ Fe^{2+} -micaでは重合が進行してPMMAが得られた。この結果より Fe^{2+} 系触媒では、 Fe^{2+} と Fe^{3+} の間のレドックス反応によりATRPが進行したと考えられ、またATRPには低酸化数の触媒が有利であることが分かった。しかし分子量分布は非常に広く($M_w/M_n = 7.5$)、Fig 5(a)に示すように得られたPMMAの分子量分布は双峰性分布を示した。

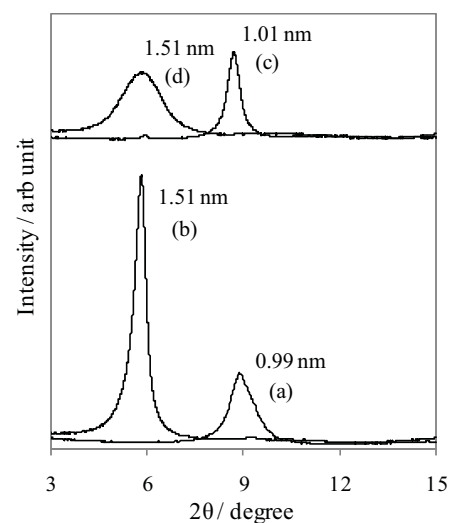


Figure 4. XRD profiles of (a) Fe^{3+} -mica, (b) PI/ Fe^{3+} -mica, (c) Fe^{2+} -mica, (d) PI/ Fe^{2+} -mica. Samples were analyzed after drying at 110 °C for 1 h. The values in Figure 3 indicate the basal spacing (d_{001}) including the layer thickness.

Table 1. Results for the polymerization of MMA using PI(2,6- Me_2)/ Fe^{n+} -mica catalysts ($n=3$ or 2)

Catalyst	T_P^1 / °C	Time / h	PMMA yield / g	Conversion ² / %	M_n^3 / 10^4	M_w / M_n
PI(2,6- Me_2)/ Fe^{3+} -mica	90	24	0	—	—	—
PI(2,6- Me_2)/ Fe^{2+} -mica	90	24	0.239	23	0.71	7.5

¹ T_P = polymerization temperature. ² Conversion = (PMMA yield – initiator) / MMA.

³ Average-number molecular weight. solvent: toluene. molar ratio $[\text{M}]_0 / [\text{I}]_0 / [\text{catal}]_0 = 200 / 2 / 1$.

この双峰性分布は、開始剤が過剰に存在していることによりフリーラジカル重合とATRPが競争的に進行したことが原因と考えられる。そこでフリーラジカル重合を抑制させるため、開始剤/触媒比を変更して重合を行った。結果をTable 2に示す。またFigure 5には得られたPMMAの分子量分布曲線を示す。

Figure 5より、比を4/1に増加させてフリーラジカル重合が優先的に進行しやすい条件で重合を行った場合、高分子量側のピークが主となる分布曲線を描いた(b)。それに対して比を1/1へ減少させてフリーラジカル重合が進行しにくい条件で重合を行った場合、低分子量側のピークが主となる分布曲線を描いた(c)。これらの結果から、高分子量側のピークがフリーラジカル重合由来のPMMAであり、低分子量側のピークがATRP由来のPMMAであることが分かった。

Table 2. Effect of the initiator/catalyst molar ratio

Catalyst	molar ratio [M] ₀ / [I] ₀ / [catal] ₀	PMMA yield / g	Conversion ^{*1} / %	Mn ^{*2} / 10 ⁴	Mw / Mn
PI(2,6-Me ₂)/Fe ²⁺ -mica	200 / 4 / 1	0.259	23	1.26	5.5
	200 / 2 / 1	0.237	23	0.71	7.5
	200 / 1 / 1	0.220	21	0.74	5.5

Polymerization conditions: temperature 90 °C, solvent toluene.

^{*1} Conversion = (PMMA yield – initiator) / MMA. ^{*2} Average-number molecular weight.

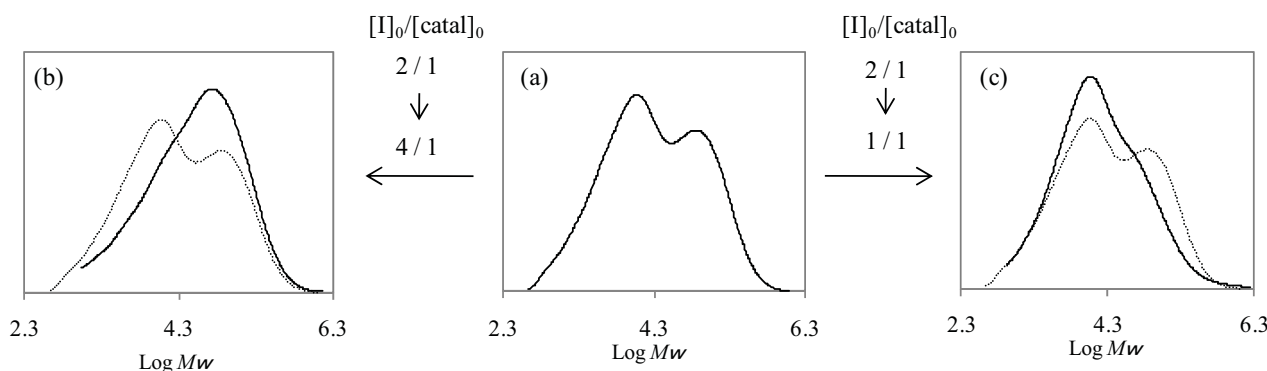


Figure 5. GPC curve of PMMA produced using PI/Fe²⁺-mica. molar ratio (a) [M]₀/[I]₀/[catal]₀=200/2/1, (b) [M]₀/[I]₀/[catal]₀=200/4/1, (c) [M]₀/[I]₀/[catal]₀=200/1/1

4. 結論

鉄錯体の酸化数に注目して、PI(2,6-Me₂)/Fe³⁺-micaとPI(2,6-Me₂)/Fe²⁺-micaをそれぞれ調製し、ATRPを行った。その結果、Fe³⁺系触媒ではPMMAは生成しなかったものの、Fe²⁺系触媒ではPMMAが得られた。このことから低酸化数の鉄錯体がATRPの触媒として有効であることがわかった。生成したPMMAの分子量は双峰性分布を示しており、開始剤/触媒比を変更して重合を行った結果、高分子量側がフリーラジカル重合由来、低分子量側がATRP由来のPMMAであることが分かった。しかし、生成したPMMAの分子量分布は広く、反応はリビング的とは言えなかった。今後層間に固定化する錯体や重合条件の検討により、不均一系触媒によるブロック共重合体などの合成が可能になると考えられる。

References

- 1) K. Matyjaszewski, J. Xia, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 2921.
- 2) M. Kamigaito, T. Ando, M. Sawamoto, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 3689.
- 3) H. Bergenudda, M. Jonssona, D. Nystromb, E. Malmstrom, *Journal of Molecular Catalysis*, **2009**, 306, 69.
- 4) S. Faucher, S. Zhu, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, 44, 677.
- 5) H. Kurokawa, M. Matsuda, K. Fujita, Y. Ishihama, T. Sakuragi, M. Ohshima, H. Miura, *Chem Lett.*, **2007**, 36, 1004.
- 6) V. C. Gibson, R. K. O'Reilly, D. F. Wass, A. J. P. White, D. J. Williams, *Dalton Trans.*, **2003**, 2824.

埼玉大学科学分析支援センター設立30周年によせて

大学院理工学研究科博士前期課程 2 年 斎藤研究室 桑原 拓也

埼玉大学科学分析支援センター(以下、分析センターと略します)が、設立 30 周年を迎えられましたことを心よりお祝い申し上げます。

さて、ここでは私が分析センターを利用させて頂くようになってからの 2 年半(分析センターの 30 年という歴史から見ると非常に短いですが...)で設備がどのように変化してきたのかについて述べていきます。私は学部 4 年次に合成系の研究室に配属されてから主に NMR(核磁気共鳴装置)と X 線単結晶構造解析装置を用いて研究を行っております。当時、NMR は 200 MHz, 300 MHz が 1 台ずつ、400MHz が 2 台ずつ設置されていました。400 MHz の 2 台は ^1H , ^{13}C だけでなく、他核種 NMR も測定可能でしたが、教員や修士学生の一部の方しか測定することができませんでした。しかし、2009 年度に、国の補正予算の関係で高性能の分析機器が非常に充実しました。まず一つ目として、400 MHz の 1 台にクライオプローブが導入されたことが挙げられます。従来の機器で ^{13}C NMR を測定するにはサンプル量、時間共にそれなりに必要でしたが、クライオプローブにより測定効率は飛躍的に向上し、少量のサンプルでも短時間で測定可能となりました。二つ目は、従来の 200 MHz, 300 MHz, 400 MHz の 3 台を廃棄するとともに、新たに 300 MHz が 1 台と 500 MHz が 2 台導入されたことです。上記の通り他核種 NMR が測定可能なのは一部の方に限られていましたが、これにより全ての学生が測定可能となりました。さらに、当研究室では ^{119}Sn や ^{77}Se といった天然存在比が小さな核の NMR を測定しますが、これらの導入により測定時間が短縮され、結果的に研究の高効率化に繋がりました。三つ目は高輝度 X 線単結晶構造解析装置の導入です。従来の装置も十分に素晴らしい性能でしたが、今回導入された機器はそれよりもさらに高性能でした。例えば、従来の装置では測定に半日かかってしまうことも少なくありませんでしたが、高輝度装置では 1 時間半程度で測定が完了してしまいます。さらに、従来の装置では測定できなかったような小さな結晶でも高輝度装置では測定可能だったという経験もあります。

このように高性能の機器が充実し、それらを安心して使用できるのは、分析センターで日々メンテナンスや予約システム及び使用規定等の管理をして下さる教員やスタッフの方々のおかげであります。この場を借りて深く御礼申し上げます。

最後に、我々学生にできることは、このような恵まれた環境の中で精一杯努力し、優れた研究を遂行し、埼玉大学の研究レベルを上げることであります。そうすることが、分析センターの更なる発展にも繋がるのではないかと考えております。

埼玉大学科学分析支援センター発足三十周年によせて

大学院理工学研究科博士後期課程 3 年 斎藤研究室 谷川 智春

埼玉大学科学分析支援センターが発足し、三十周年という記念すべき年を迎えられましたことに對し、心よりお慶び申し上げます。

さて、私が四年次に研究室に配属され、この埼玉大学科学分析支援センター(以下、分析センターと記します)の分析機器を使用するようになってから、かれこれ六年経ちました。この六年間を振り返りますと、測定環境が年を重ねるごとに飛躍的に改善され続け、今となっては不自由さを全く感じることはありません。六年前、四台あった NMR のうち、他核種の測定を行える機械は一台だけでした。もちろん、使用できる人は制約されており、誰もが自由に測定できると言える環境ではありませんでした。その後、この点が飛躍的に改善され、現在、学部生も他核種の測定をできるようになり、明らかに研究の幅が広がったように思えます。また、500 MHz の NMR が導入される前は、 ^{29}Si NMR の共鳴周波数が埼玉にあるラジオ局の周波数と重なるという理由で測定することができませんでした。ケイ素化合物を扱っていた私は、学会において「なぜ、 ^{29}Si NMR の測定をしないのですか?」と質問され、上で述べた事情を幾人にも説明し、悔しい思いをしたことを覚えています。ですから、500 MHz の NMR が導入されると聞いた時には子供のよう喜び、 ^{29}Si NMR のチャートを手にした時には非常に感動した覚えがあります。このように、この分析センターが発展し続けられるのも、スタッフの方々と我々ユーザーが密なコミュニケーションを図り、常に良い測定環境を築き上げようと努力してきたからだと思います。確かに、昨年から今年にかけて、国の補正予算の関係で高性能の分析機器が購入され、それが理由で測定環境がさらに充実しました。しかし、いくら良い機械が揃っても、無秩序に使っては、荒んだ測定環境になるのは容易に予想されます。新規分析機器導入の際に、多大な時間をかけて分析センターのスタッフの方々と先生方が使用規定の作成に取り組んでおられました。私はこの姿を拝見し、この分析センターのみならず、埼玉大学全体が学生のことを第一に考え、そのことに関して常に真剣であることを再認識することができました。我々学生は、現在置かれている環境がいかに恵まれており、たくさんの方々による努力の賜物であるということを、この三十周年を機に認識するべきであると思います。また、このように測定環境が整っているわけですから、これまでは技術的な面から出来なかった、もっと革新的な研究ができるはずです。我々は、現状に甘んじることなく、さらに独創性に富んだ研究を行い、それを学術雑誌や学会を通して世界にたくさん発信することが、この分析センターへの恩返しになるのではないのでしょうか。

最後に、このような立派な分析センターが今後もさらなる発展を遂げ、日本のみならず、世界が注目するような研究が行われて行くことを祈念しております。

科学分析支援センターと学生との関わり

大学院理工学研究科博士後期課程 2 年 松下 智昭

私は現在、理工学研究科に所属し、主に岩石の物性や地質について勉強しています。研究においては、これらの科学的興味だけでなく、特に土木分野への適応を背景に日々取り組んでいます。これまで、私自身の研究に関わる学会等へ参加すると、私が大学で学んできた土木工学や地質学、地球化学等の学問だけでなく、様々な分野の知識が活用されている事を常に実感します。実際に最近の土木事業に関する大きなトピックとして挙げられる放射性廃棄物の地層処分や二酸化炭素の地中貯留においても、専門的な知識はもちろん、多角的な評価が求められています。

科学分析支援センターでは、専門的な機器が多数整備され、また学生にも開放されており、自分自身の研究を様々な角度でアプローチできる場所であろうと感じています。私の研究では、実際に現地で採取した岩石や鉱物の同定を行うために XRD 装置を使用させていただき、貴重なデータを得る事ができました。また使用に先立って、センターの職員の方には、装置の使用方法に関して非常に分かりやすくご指導していただき、我々学生も安心して使用する事ができました。センターの装置に関して、未だ把握していないものもありますが、大学内という身近な場所に、かつ様々な分野の学生にオープンな施設という最大限のメリットを活かして、今後も積極的に活用していきたいと思います。

最後に、埼玉大学には多くの留学生が在籍しており、彼らにとってもこのような設備は自身の研究や勉強にとって魅力あるものであらうと思います。そのため彼らにもより使いやすい環境になる事を願っております。

謝辞

科学分析支援センターの徳永さんには、XRD 装置の使用方法についてご教示いただきました。ここに記して感謝の意を表します。

分析センターの機器を使って

大学院理工学研究科博士後期課程 1 年 石井研究室 山口 雄規

有機化学の研究をする上で、機器分析によって生成物の構造を決定することは必要不可欠なことです。埼玉大学科学分析支援センターにはそのよう分子構造を決めるための装置が揃っており、私も現在までに、それらの装置のおかげでいくつもの新規化合物の分子構造を決定することができました。

数ある機器の中で私が最もお世話になっている装置は NMR であり、ほぼ毎日のように測定しています。現在は新しい NMR が 4 台あり、学部 4 年生でも多核の NMR が測定できるようになって大変便利になりました。しかし昨年までは多核の測定ができる NMR はライセンスを持った学生しか測定できず、私も学部 4 年、修士 1 年の時はかなり先輩に NMR をとってもらっていました。今と比べるとあまり便利とは言えない NMR の測定状況の中、私にとって救いだったのが 300 MHz の NMR のフリータイムでした。研究を始めた当初は時間の使い方がうまくなく、NMR の予約を入れても時間までに実験が終わらなかったり、時間が余って暇になってしまったり、取りたい時間には予約が埋まってしまっていたりしてなかなかとりづらい状況でした。そんな中、300 MHz の NMR は自分よりも年上なくらい古く、いつ壊れてもおかしくないような状態だったためか、好んで測定する人が少なく予約もしやすかったのを覚えています。また、四時過ぎればいつでも測定できるという安心感からか、のびのび実験ができていたような気がしています。フリータイムでは時間が重なってしまって少し待つこともありましたが、そんな時は他の研究室の人たちとおしゃべりできたりして楽しい時間でした。そのおしゃべりの中には重要な実験のアドバイスもあり、私にとって今の研究成果があるのもそのフリータイムのおかげだったような気がします。愛着のあった 300 MHz の NMR とフリータイムがなくなった時は、まるで誰かと別れた時のようなさびしい気持ちになりました。300 MHz の NMR とフリータイムには今でも本当に感謝しています。また、古い NMR と新しい NMR の入れ替えの時期に立ち会うことができたのは貴重な体験でした。今はもうフリータイムはありませんが、密かに復活を期待しています。

最後に、今後も分析センターの機器とともに新しい化合物を生み出していきたいと思います。分析センターの職員の皆様にもまだまだお世話になります。

核磁気共鳴装置 (AVANCE300, 500, 500T)

科学分析支援センター 藤原 隆司

昭和 63 年にセンターに設置され、長年にわたって数多くのユーザーの研究を支えてきた Bruker 社の DPX400 (元 AM400), 平成 5 年に導入された DPX200 (元 AC200) および平成 8 年に移設された AC300P (製造は昭和 63 年) の 3 台の核磁気共鳴装置 (以下 NMR 装置と略する) は平成 21 年度の補正予算によってそれぞれ更新された。新規に導入された NMR 装置はブルカー・バイオスピン社製の AVANCE300 が一台と AVANCE500 が二台である。このうち, AVANCE300, 500 (以下 AV300, AV500 と記す) については理工学研究科で採択され, 科学分析支援センターに移管設置されたものである。もう一台の AVANCE500 については後述の分光器の仕様の違い等から混乱を避けるためにセンターでは AVANCE500T (以下 AV500T と記す) と呼ぶこととしている。

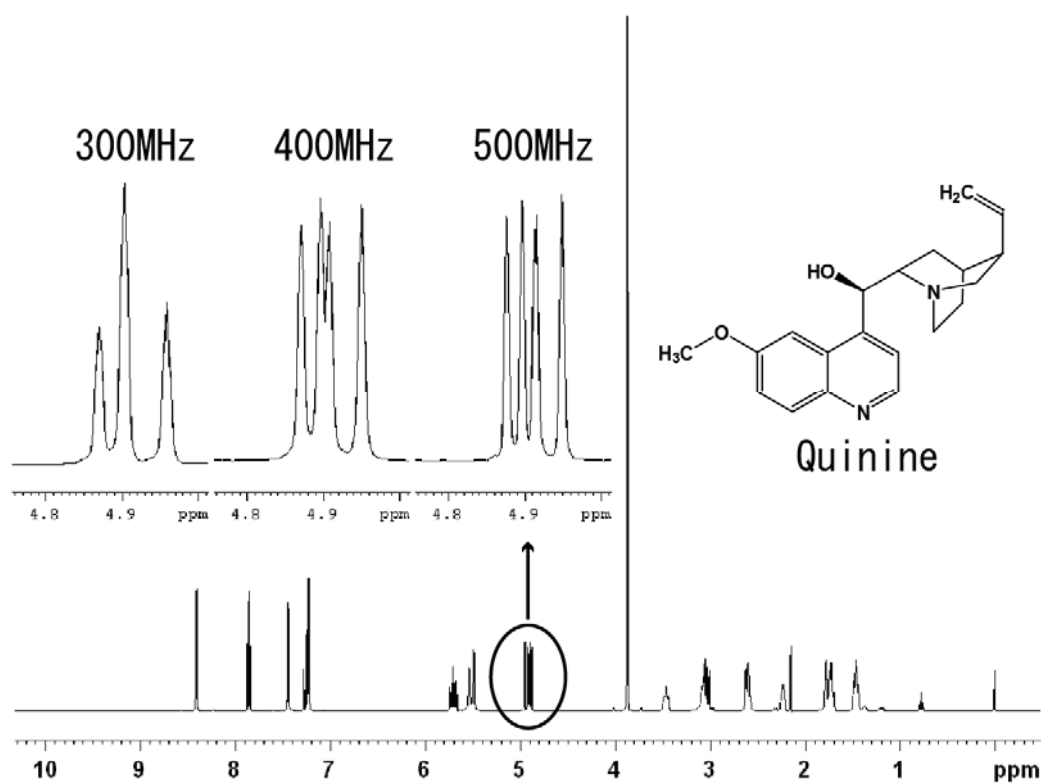
今回導入された分光計は AVANCE III タイプのデジタル分光計であり, 従来の分光器に比べて安定した測定が可能なデジタルロック, 高ダイナミックレンジ, 高デジタル分解能を実現した最新型である。また AV300 の分光器は NanoBay と呼ばれる超小型の分光器である。これは AV500, AV500T に用いられている従来の One-Bay タイプに比べて非常にコンパクトなサイズになっている。いずれの超電導磁石も自己遮蔽マグネットと呼ばれる, 漏洩磁場をキャンセルする磁場をかける構造になっており, 現有の DRX400 のノンシールドマグネットに比べて漏洩磁場は非常に小さくなっている。AV500T は三重共鳴が可能な仕様になっており (T は Triple Resonance の T である), プローブもそれに対応したプローブ (^1H , ^{13}C , ^{31}P , ^{15}N) が用意されている。本装置に装着されている溶液用多核プローブは数十種類の核種がプローブ交換をすることなく測定することが可能なものであり, 共鳴周波数のチューニングも自動化されており, 多核種測定が非常に容易になっている。また, ^{19}F 核の測定についてはこのプローブのままで測定が可能となり, ^{19}F NMR の測定が容易になった。また, AV500T には固体プローブが用意されているが, 通常は溶液用多核プローブが装着されており, 固体測定には特別測定申請があった場合, 一ヶ月のうちに決まった週に優先して測定できるように NMR 専門委員会によって運用方法が決められている。測定・解析プログラムは専用の Topspin Ver.2 である (DRX400 は Topspin Ver.1)。このバージョンから Topshim というシム調整をするルーチンが標準で組み込まれており, 通常の試料であれば従来の手動でのシム調整に比べて高次の軸の調整も自動で行われるので, 非常に楽になった。比較のため, アルカロイドの一種であるキニーネ (Quinine) をそれぞれの装置で測定した NMR スペクトルを図示した。スペクトルの



図. 上から AV300, AV500, AV500T

一部を見れば分かるように磁場が大きくなるほど重なり合っていたシグナルの分離が見られる。DRX400はクライオプローブによって劇的な感度の向上が実現されたが磁場の大きさは 400 MHz のままであるので、今回導入された 500 MHz のマグネットによる分解能の向上は複雑な有機分子の構造解析を行う上で有益なことである。

最後に、NMR は利用者数の非常に多い装置であるが、従来機種は利用者の皆様のご協力もあって、大きなトラブルもなく利用されてきた。新しい装置についても、末永く使用するために利用者の皆様のご理解とご協力をお願いしたい。



磁場の大きさとスペクトル分解能の比較(^1H NMR, Quinine/ CDCl_3)

顕微赤外分光光度計 HYPERION3000

科学分析支援センター 藤原 隆司

赤外分光法は、分子の結合状態についての情報が多く得られることから、古くから有機化合物の分析をはじめとする幅広い分野に利用されてきた。また、赤外分光器と顕微鏡を組み合わせた顕微赤外分光器は、ミクロンオーダーの表面状態における試料の情報を得るためには非常によいツールであり、有機材料や無機材料の表面分析に用いられてきた。表面分析装置の代表的なものには走査型電子顕微鏡(SEM)や X 線光分光法(XPS, ESCA)があるが、表面の分子構造、化学結合の様子を詳しく調べることは困難であり、このような情報を得るためには顕微赤外分光器が非常に有用である。顕微赤外分光器は数ミクロンサイズの微小部分の分析に適しており、その用途は多岐にわたる。測定応用例を列举すると、有機・無機材料の表面解析、食品分析、高分子材料(積層高分子フィルム、ポリマーブレンド等)の表面解析、光触媒薄膜の表面解析、生体試料(生体組織)解析、薬錠剤解析、鉱物解析、工業材料の微小部分分析等がある。

本センターでは平成 5 年に顕微赤外分光器 SIRM / IR μ s (Spectra-Tech 社製)が設置されていたが、経年の劣化もあり、平成 21 年度補正予算によって最新型の顕微赤外分光器 HYPERION3000 (ブルカー・オプティクス社製)が更新・導入された。今回導入された HYPERION3000 は、従来の単素子検出器による顕微分光分析に加え、赤外分光における最新技術のひとつである二次元アレイ検出器(FPA: Focal Plane Array)による FT-IR イメージングを可能にした赤外顕微鏡である。本装置は 64×64 素子の FPA 検出器を用いており、イメージング測定では、15 倍カセグレン式対物鏡を用いると 4,096 本(= 64×64)の赤外スペクトルを含む、観測エリアがおおよそ $340 \times 340 \mu\text{m}$ 、ピクセル分解能 $2.7 \mu\text{m}$ の FT-IR スペクトルイメージを短時間で得ることができる。また、電動式 XY サンプルステージをソフトウェア上でコントロールすることで複数のイメージをタイル状に配列し、より広範囲のスペクトルイメージを得ることも可能である。このように高速なイメージングが可能な FPA 検出器であるが、その高性能な反面、扱いには多少神経を使う。従来の単素子検出器と異なり、FPA 検出器は発熱量が大きく通電するときは必ず液体窒素で冷却をする必要がある。熱によるダメージで、素子に測定不可能な部分が生じていくためである。高価な検出器であり、測定者は液体窒素量に常に気を遣う必要がある。

測定モードは通常の透過・吸収モードに加えて、本装置では Ge クリスタルを用いた顕微 ATR 法(ATR: Attenuated Total Reflectance, 全反射測定法)による観測も可能である(20 倍 ATR 対物鏡)。ATR 法はクリスタルをサンプルに接触することでサンプルの表面下にもぐり込む赤外光によって、サンプルの表面状態(深さ 10 ミクロン程



図 1. HYPERION3000

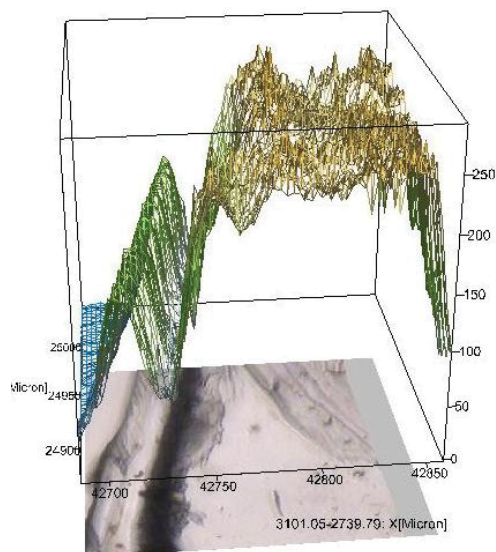


図 2. ポリエチレン-アルミ-ポリプロピレンの多層フィルムのイメージング像 (透過法、C-H 伸縮領域で積分したもの)

度)の情報を得ることができるものである。顕微 ATR 法ではおよそ数 10 μm 程度の微小領域の赤外吸収スペクトルを直接得ることができる。

試料の可視観察にはジョイスティックによって電動式 XY サンプルステージを移動し、接眼レンズあるいは CCD カメラによる本体前面の液晶ディスプレイで像を確認することができる。測定・データ処理は専用の統合ソフトウェア OPUS によって行われる。顕微鏡の透過・反射モードの選択などは顕微鏡本体でも操作できるが、ソフトウェア上でも操作が可能である。OPUS はそれぞれの測定モードや解析ルーチンはアイコンなどによって直感的に理解できるが、非常に多機能であり、使いこなすには相当使い込むことが必要であると感じた。

液体クロマトグラフ質量分析計(NanoFrontier eLD)の紹介

科学分析支援センター 安武 幹雄, 新美 智久
工学部応用化学科 設楽 浩明

1. まえがき

昨年度, 補正予算で科学分析支援センターに日立ハイテック社の液体クロマトグラフ質量分析計, NanoFrontier eLD が導入されました. 本稿では, 通常の有機化合物の高分解能質量分析について紹介します.



図 1. 設置された nano LC/MS system

2. ESI/MS とは

エレクトロスプレー/イオン(ESI)化法では, イオン化した物質を含む溶液に電圧をかけながらキャピラリーから噴霧した後, 溶媒を蒸発させ 1 分子ずつのイオンとすることにより, 分子量が数万の物質の質量分析(MS)が可能です.

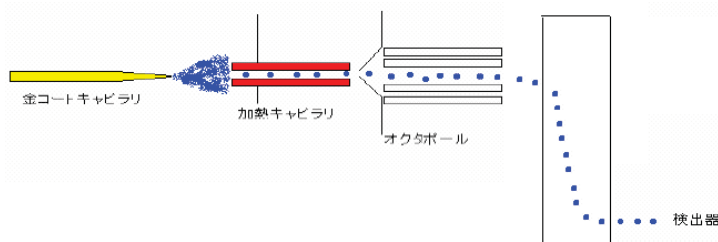


図 2. ESI/TOFMS の原理図

また, nanoLC と ESI/MS を組み合わせ

ることにより, タンパク質を酵素で部分加水分解したペプチドを分離し, ESI 法でイオン化し, 1 段目の質量分析をした後, エネルギーをかけ分解すると, 種々のフラグメントイオンを生じます. このイオンをさらに 2 段目の質量分析にかけ(MS/MS), 質量/電荷(m/z)の差からペプチドのアミノ酸配列が解析できます. この nanoLC-ESI 法では, pmol から 100 fmol の量でタンパク質のアミノ酸配列を解析することができます.

3. 試料の準備, 測定操作

この測定では主に溶媒としてメタノール, アセトニトリルが用いられています. 他の溶媒でも測定が可能なものもありますが検出感度, イオン化しにくい等の理由からこの 2 種の溶媒が主に使われています. また, 検出イオンに関しては, カチオン種(一般的に使われている方法)を検出するポジティブモードとアニオン種を検出するネガティブモードの 2 種の測定が可能です. 測定する化合物の性質に合わせて測定モードの指定をしなければなりません. 2 種のイオン化において試料溶液の濃度が異なりますので以下に従って調整する必要があります.

ポジティブモード: 約 25~100 mg / L のメタノール溶液もしくは, アセトニトリル溶液を準備
(最高でも 500 mg / L (1 mg / 2 mL の溶液) - 装置汚染の可能性大)

ネガティブモード: 約 50~200 mg / L のメタノール溶液もしくは, アセトニトリル溶液を準備
(最高でも 800 mg / L (8 mg / 10 mL の溶液) - 装置汚染の可能性大)

* メタノールやアセトニトリルに対し溶解性の悪い化合物については, センターにご相談ください.

現在のところ測定には、サンプルの直接導入法のみを行っております。その一連の操作を次に示します。

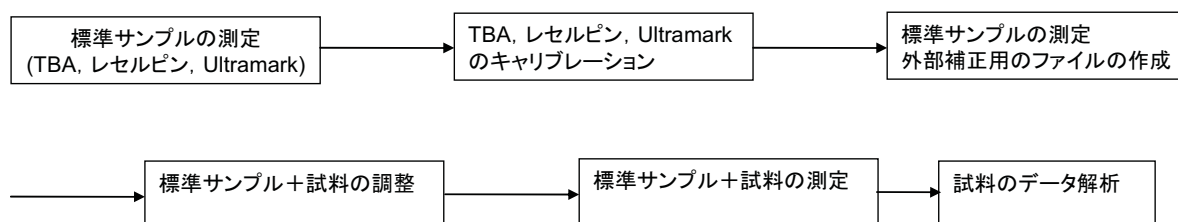


図 3. ESI/MS の一連の操作

図の操作で得られた質量の情報を基にシングナルの同位体比、質量の値から本来の分子組成で得られる質量からのズレを ppm オーダーで出すことが可能です。

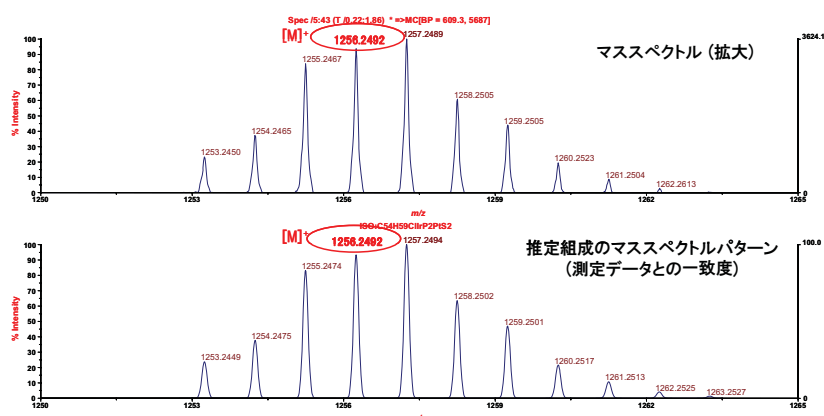


図 4. ESI/MS で得られたデータ

このように本装置は非常に簡単に HRMS(高分解能質量)分析の測定ができます。

また、本装置ではイオントラップが付いていますので MS/MS の測定ができ、分子構造の解析には非常に手助けとなる装置です。

*この装置では、質量の補正として標準サンプルを必要としますが、しばらくはセンターで補充いたしますのでご相談ください。

4. nanoLC-ESI/MS

最後に本装置は、nanoLC との組み合わせによって、タンパク質の解析が行える装置です。また、ESI/MS 装置内には電子捕獲解離 ECD(Electron Capture Dissociation)が備え付けであるため、より正確なタンパク質の解析が可能となっています。本測定は、教職員のみとなっていますが、学内依頼分析を受け付けているので、ご相談ください。また、タンパク質解析の補助ソフト PEAKS を使った解析ができます。

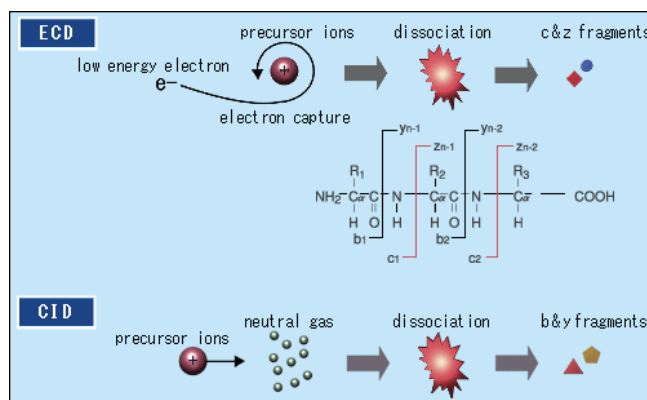


図 5. ECD によるタンパク質の分解

共焦点レーザー顕微鏡 FV-1000D

科学分析支援センター 畠山 晋

共焦点レーザー顕微鏡は共焦点走査型レーザー顕微鏡 (Confocal laser scanning microscopy) と呼ばれ、CLSM あるいは LSCM と略記される。この顕微鏡は、高解像度のイメージと三次元情報の再構築が可能である。通常のレーザー顕微鏡では三次元情報をイメージ化する際に実際の試料の集光点以外の場所で様々な現象が発生し、それが検出されてしまうために、鮮明な観察像を取得することができない。しかし、共焦点レーザー顕微鏡では、共焦点ピンホールを用いることによって、焦点面以外から返ってくる光を除去し、焦点面からの光だけを抜き出すことで、胚や卵のような厚い試料においても観察像の立体構築が可能となる。

1. 三次元、四次元構築

ポストゲノム時代において、生体高分子、オルガネラの局在や形態を高精度に *in vivo* の観察することは生命科学において重要な要件となっている。導入機器は Z 軸方向の解像度が高く、さらに操作が簡便であるため、短時間講習を受講するだけで容易に高次元構築ができるようになる。さらに、モデリングソフトウェア“Volocity”を用いて、画像を補完することにより、高精細な画像を取得することができる。三次元にさらに時間軸を加えることによって、生体高分子などの局在を立体的かつ経時的に観察する四次元構築も容易である。

2. 多点同時観察、幾何学的測定

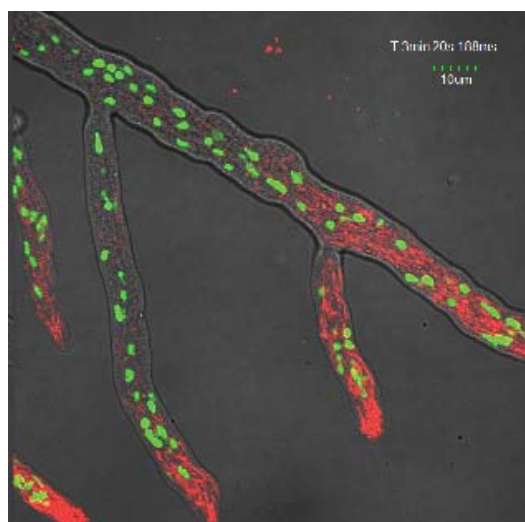
導入機器は観察ステージにセットできる CO₂ インキュベーターも備えているため、生細胞、特に動物細胞を長時間に渡って観察することができる。しかも、多くの観察点を同時に観察できる性能を有しているため、ハイスループットな解析が可能となった。この長時間観察において筐体の歪みに起因した焦点のずれが懸念されるが、これを補正する機能も備えている。また、動物細胞についてより精度の高い画像を得ることを目指すのであれば、本機器に適合した培養ディッシュを用いることを推奨する。導入機器は、長作動の対物レンズも備えているためにこれが可能となる。また取得した画像をもとに生体高分子、オルガネラの移動や体積の経時変化を検出・数値化することが可能であり、共局在についての数値的な評価を行なうアプリケーションも有している。

3. 分光検出、蛍光の特性を利用した解析

バックグラウンドのスペクトルを取得することで、蛍光色素との重なりを除外することができるので、とくに植物細胞などのように、レーザー光の照射による自家蛍光が GFP のような使用頻度の高い蛍光色素と重なりがちであるサンプルにおいて有効であり、自家蛍光を消去した画像を取得することができる。また、あるタンパク質がどの程度の速度で新たに合成されるか、または、あるタンパク質が特定の処理によってオルガネラに局在化することを観察する場合に、フォトブリーチングという手法が用いられるようになった。これはターゲットとなるタンパク質をあらかじめ蛍光標識しておき、標的タンパク質だけを紫外線等の照射を行なう。新規に合成された蛍光標識タンパク質、あるいは局在化するタンパク質について時間を追って検出することができる。二つの蛍光色素を用いて FRET を応用した解析も可能である。これはある蛍光色素

が励起され、生じた光が別の蛍光色素を励起する現象であり、2種類の蛍光色素が近接していること、一方の蛍光色素が励起されて生じた光がもう一方の励起光である場合に起こる。すなわち適切な蛍光色素を選択し測定対象とする生体高分子に標識することによって、細胞内における生体高分子の会合や結合を証明することができるのである。

写真は、本号の表紙にも写真を掲載したアカパンカビ (*Neurospora crassa*) 野生株の観察像である。菌糸内の核とミトコンドリアを同時に検出している。核(写真中、球形の蛍光を呈しているもの。実際は緑色)の検出には、DNAを巻き付けてヌクレオソームを構成し核に局在しているヒストン H1 に、緑色蛍光タンパク質 GFP を融合させたものを細胞内で発現し、レーザー光によって励起された GFP の緑色を検出している。緑色蛍光タンパク質 GFP は、1960 年代に下村脩博士によって発見され、2008 年のノーベル化学賞受賞につながったことでも記憶に新しい。一方、ミトコンドリア(写真中、線状の蛍光を呈している。実際は赤色)の蛍光には、Mitotracker Red®によって蛍光像を得ている。この写真では 2 つの蛍光染色を同時に検出しているが、導入された FV-1000D では 4 つの蛍光染色、そして微分干渉像を同時に検出することが可能である。現在では多様な蛍光色素、蛍光標識、蛍光タンパク質の幅広いラインナップが入手可能であり、共焦点レーザー顕微鏡の基本性能アップと相まって、より高度な解析と高精細の画像取得が可能となった。



高輝度 CCD 型単結晶構造解析装置 (SMART APEX II ULTRA)

科学分析支援センター 藤原 隆司

平成 5 年にセンターに設置され、長年にわたってユーザーの研究を支えてきた MAC Science 社(現 ブルカー・エイエックスエス社)の 4 軸型単結晶構造解析装置(MXC18KHF)および迅速 X 線回折測定装置(DIP3000)は経年による劣化や保守部品の調達が困難になったことなどから新機種への更新が望まれていたが、平成 21 年度の補正予算によって更新することができた。新規に導入された単結晶構造解析装置はブルカー・エイエックスエス社製の CCD 搭載単結晶 X 線構造解析装置 SMART APEX II ULTRA である。なお、平成 15 年に導入されたもう一台の CCD 搭載単結晶 X 線構造解析装置(SMART APEX)と区別するために、予約システム上などでは新装置を SMART APEX II と表記している。

本装置の特徴はその X 線源である。回転対陰極型強力 X 線発生装置を採用し、さらに多層膜ミラーを垂直・平行方向に配置した集光型湾曲多層膜ミラーを組み合わせることで、結晶に照射される X 線強度を非常に高めている(SMART APEX に用いられている封入管球式に比べて約 60 倍の X 線強度になる)。さらに、検出器は高感度 CCD 検出器である APEX II タイプになり、既設の SMART APEX では現実的な時間では測定が不可能であった微小な結晶も測定可能となった。「放射光でしかできなかったような微小結晶での構造解析が実験室で可能」というメーカーの表現もあながち外れていないように感じる。

さらに、ヘリウム温度(10 K)対応型の吹き付け式試料低温冷却装置は、液体窒素温度までなら窒素を空気中から分離して液化するタイプであるので、液体窒素ジュワーの残量を気にすることなく安定に長時間の極低温下での測定が可能である(液体ヘリウム未使用時は 90 K 程度までは制御可能)。液体窒素温度以下の実験時は液体ヘリウムジュワーを接続して温度設定を行う。

また測定・解析は「APEX II」と呼ばれる専用のソフトウェアで一連の作業を行うことが可能である。既設の SMART APEX では反射データ測定は「SMART」、解析は「SAINT」、「SHELX」という別々のソフトウェアで行う必要があったが、APEX II はオールインワンのソフトウェアとなっている。旧機種ソフトウェアの使い勝手と多少異なるが、解析の内容は同じであり、操作の流れに沿ってメニューアイコンが配列した形式になっているので、単結晶構造解析を理解しているユーザーにとっては慣れれば特に問題は無いと思われる。

このように、本装置は強力な X 線源と高感度の CCD 検出器を備えたシステム構成になっており、従来の装置ではたとえ上質の単結晶でも測定をあきらめていたような針状結晶(0.01mm 程度の大きさ)などでも、SMART APEX II では測定してみようという気にさせてくれる。しかも、測定に用いる結晶が小さいと、結晶による X 線の吸収をかなり押さえることができるので、金属イオンなどの重原子を含む化合物を主に扱っている筆者にとっては都合がよい。しかし、極小の結晶で測定・解析を行うことが可能となった反面、結晶のハンドリングの難易度が上がった。良質の結晶を顕微鏡下で選択したり、結晶をガラスキャピラリーの先端等にマウントする際は手の震えを極力

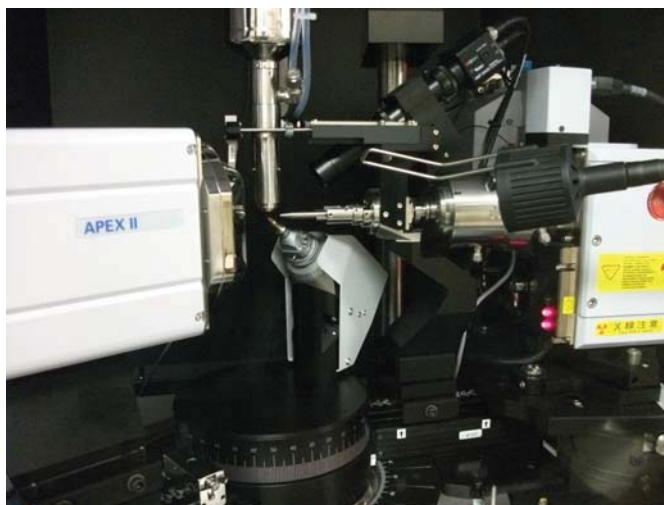


図. ゴニオメーター周りの様子
(左は CCD 検出器, 右は X 線発生装置)

抑えて行うため、精神集中がより求められるようになった(マイクロマニピュレータなどを使うほどでは無いだろうが...).

最後に、スクロース(ショ糖)の測定途中の回折パターンを下図に示した. 結晶は $0.09\text{ mm} \times 0.05\text{ mm} \times 0.04\text{ mm}$ である(図中の顕微鏡写真における円の半径は 0.1 mm). 市販のグラニュー糖では大きすぎるので、細かく割断したものの中で、形状の良さそうなものを拾い上げた. ショ糖の構成元素は $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ という軽元素だけであるが、右図に示すように露光時間は 2 秒程度でも十分な回折が得られて、構造解析もできた. もっと小さな結晶でも可能であると思われる.

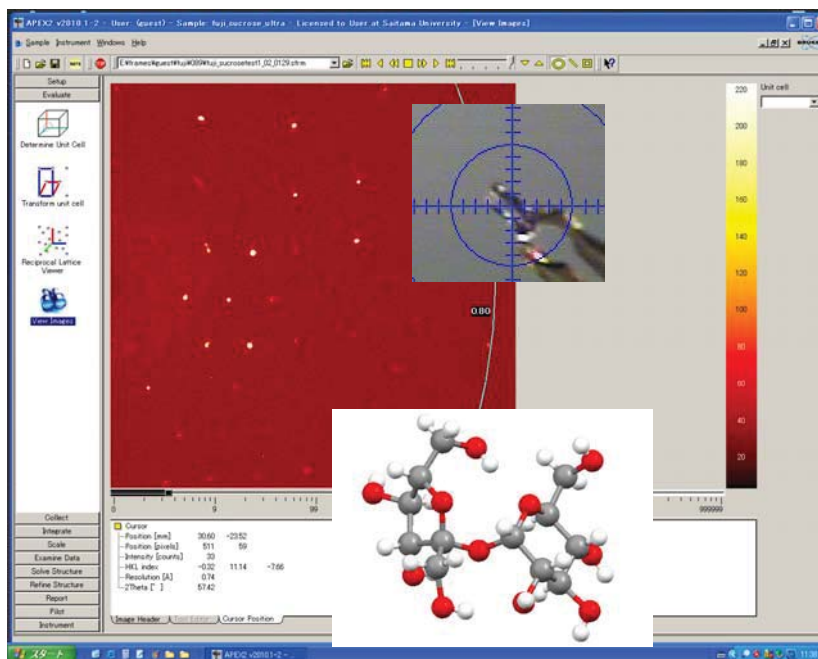


図. ショ糖の結晶の回折写真と得られた構造

分析・低温低真空走査型電子顕微鏡システム

科学分析支援センター 徳永 誠

本システムは、低真空走査型電子顕微鏡にクライオトランスファーシステムとエネルギー分散型 X 線検出器を組み合わせた複合システムであり、平成 21 年度概算要求により設置された装置である。

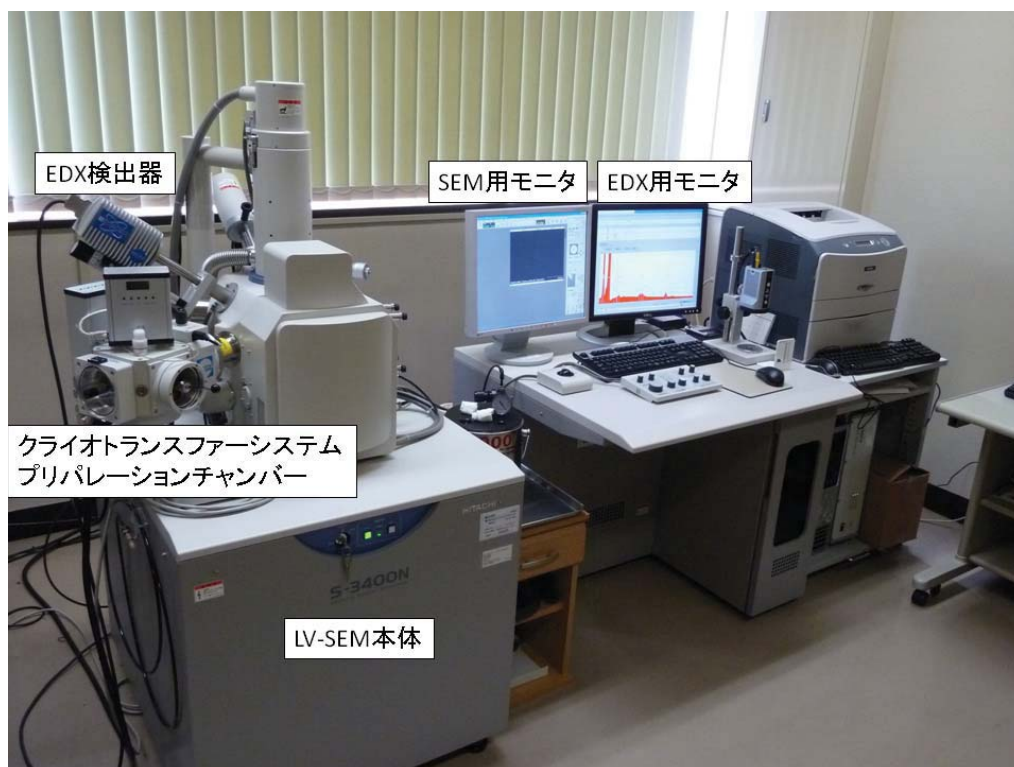


図 S-3400N の装置構成

1. 低真空走査型電子顕微鏡

低真空走査型電子顕微鏡(LV-SEM)は、試料室の真空度を低下させ、数十～数百 Pa の低真空領域での観察を可能とした装置である。低真空領域では、水分等の蒸発が抑制され、残留ガス分子と電子の衝突によって生成するプラスイオンによる帯電中和を利用することにより、含水試料や絶縁材料をそのまま無蒸着で観察することができる。

今回設置された LV-SEM は、日立ハイテクノロジーズ製 S-3400N である。S-3400N は、タングステン(W)フィラメント式熱電子放射型電子銃を用いた、最も汎用性の高い機種であり、全自動五軸(X, Y, Z, T, R)モーター制御式の試料ステージを搭載している。

装置の特長である低真空モードでは、6～270 Pa の圧力で観察が可能である。真空系にはターボ分子ポンプを搭載し、装置の起動や試料の交換時間の短縮が図られるとともに、低真空観察時の安定した真空度を実現している。

観察に使用される検出器は次の 3 種類を備えており、目的に応じて最適な検出器を選択して使用することにより、高真空から低真空まで全ての状態において最良の観察結果を得ることができる。

- ・ 高真空二次電子検出器(分解能保証:3.0 nm (30 kV), 10 nm (3 kV))(高真空モード))

- ・ 高真空／低真空対応 4+1 半導体反射電子検出器(分解能保証:4.0 nm (30 kV))(低真空モード))
- ・ 低真空二次電子検出器(ESED)

装置は全て PC により制御され、全ての設定が、わかりやすい GUI と操作パネルにより容易に操作できるように作られている。

2. クライオトランスファースystem

クライオトランスファースystemは、LV-SEM でも観察が困難な含水率の高い試料等を、瞬間的に凍結させ、凍結させたままで SEM 観察を行うためのユニットである。試料を瞬間的に凍結させるため、試料変形等が起こりにくく、自然な状態での観察が可能となる。

今回導入されたクライオトランスファースystemは、Gatan 製 ALTO 1000 である。ALTO 1000 は凍結させた試料を SEM に導入するためのプリパレーションチャンバーと低温下で試料を観察するためのコールドステージの、独立した 2 つのユニットで構成されている。

プリパレーションチャンバーは、常時 S-3400N に取り付けられており、試料前処理用のステージやコールドナイフ、蒸着ユニットなどがセットされている。使用時は内部をロータリーポンプで真空排気し、液体窒素により冷却したステージ上で、凍結させた試料を直接観察しながら前処理を行う。

コールドステージは、通常 S-3400N からは取り外されており、使用時に SEM の試料ステージ上に取り付けて使用する。コールドステージの冷却には液体窒素により冷却された窒素ガスを循環する方式を採用しており、-185℃～室温において±2℃以内で安定した温度制御を行うことができる。また、観察時の状態を変化させるための試料加熱はステージ加熱方式であり、リアルタイムで像観察を行いながら温度を変化させることができる。

3. エネルギー分散型 X 線検出器

エネルギー分散型 X 線 (EDX) 検出器は、SEM 観察時に試料より発生する特性 X 線を検出し、得られるエネルギー分布から試料の構成元素を調べる装置である。

今回導入された EDX 検出器は、Bruker AXS 製 XFlash 5010 である。XFlash 5010 はエネルギー分解能が 123eV (Mn-K α) と非常に高分解能な、第 5 世代シリコンドリフト式超高感度半導体検出器を搭載した最新型の検出器である。軽元素はベリリウム (4Be) から測定が可能であるとともに、4Be～フッ素 (9F) の軽元素領域においても非常に高い分解能を実現している。検出素子の冷却は、ペルチェによる電子冷却のみで、従来の検出器のように液体窒素や水冷といった補助冷却システムを必要とせず、メンテナンス性にも優れている。

測定・解析用ソフトウェアは Quantax200 であり、以下の機能を備えている。

- ・ SEM イメージの取り込み
- ・ スペクトル測定 (定性分析)
- ・ 定量分析 (スタンダードあり, なし)
- ・ デジタル画像処理
- ・ 多点分析
- ・ ライン分析 (定性, 定量)
- ・ 全元素 X 線マッピング
- ・ 定量 X 線マッピング
- ・ ハイパーマッピング
- ・ ドリフト補正
- ・ 相分析

Quantax200 起動後は、SEM 制御用 PC とマウス、キーボードが共有され、SEM の観察条件 (加速電圧, 倍率, ワーキングディスタンスなど) が自動で Quantax200 に登録されるなど、統合された一つのシステムとして動作するようになり、極めて操作性に優れたシステムとなっている。

4. さいごに

本システムの最大の特長は、各装置の機能を組み合わせて使用する所にある。組み合わせ方によって、従来の装置では困難であった多くの観察や測定が可能となる。詳細は科学分析支援センターまで気楽に問い合わせてもらいたい。より多くのユーザーに活用してもらえることを期待する。

超高分解能走査型分析電子顕微鏡

科学分析支援センター 徳永 誠

走査型電子顕微鏡(SEM)は、主に固体材料表面の微細構造を観察するための装置であり、最近ではナノメートルオーダーでの表面観察が求められるようになっている。本装置は、これらの要求に応えられる性能を有し、また、エネルギー分散型X線検出器を組み合わせることにより、同時にX線元素分析も可能な微小領域複合分析装置として、平成21年度補正予算により設置された装置である。

1. 超高分解能走査型電子顕微鏡

今回導入された超高分解能 SEM は、日立ハイテクノロジーズ製 S-4800 である。試料ステージは全自動五軸(X, Y, Z, T, R)モーター制御式で、試料交換室を備えており、試料室内へ混入するコンタミネーションの低減と迅速な試料交換が可能となっている。

電子銃には冷陰極電界放出型電子銃(Cold Field-Emission Electron Gun (FEG))が用いられている。Cold FEG は輝度が高く、放出電子のエネルギー幅が狭いことから、高分解能観察用に適している。FEG を使用した SEM のことを FE-SEM と呼び、高分解能 SEM を表現する際によく用いられる。

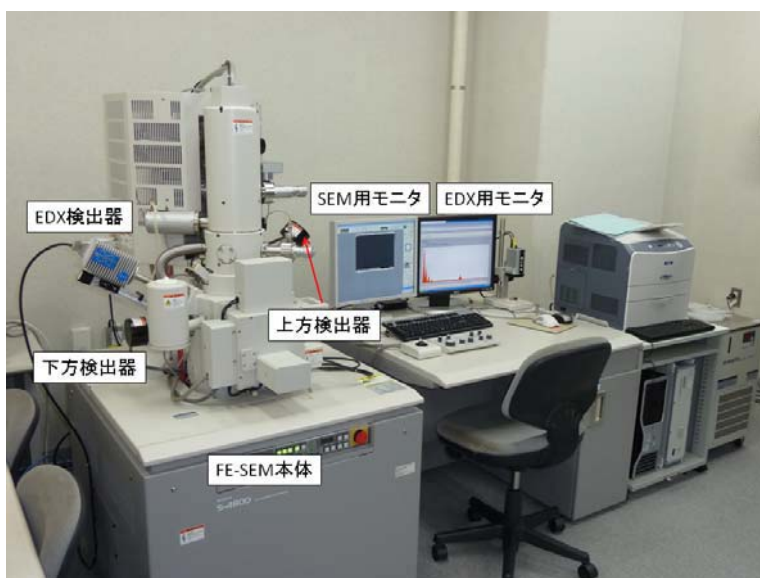


図 1 S-4800 の装置構成

対物レンズには、科学分析支援センター既設の SEM とは異なり、セミンレンズ型(シュノーケル型)が採用されている。セミンレンズ型対物レンズは、大型試料の観察と高分解能観察を両立させたレンズであり、レンズの上下に2つの検出器を有している。高分解能観察にはセミンレンズ型の特長である上方検出器が使用される。

上方検出器には、二次電子に加えて反射電子の信号も到達する。二次電子は空間分解能が高く、高分解能な表面情報に優れている反面、チャージアップの影響を受けやすいという性質がある。一方反射電子は、空間分解能は二次電子に劣るものの、組成情報や内部情報が得られ、チャージアップの影響が小さいという性質を持っている。本装置は、この二次電子と反射電子の信号比率を可変し、加算させることができる信号選択機能を有しており、観察するサンプルに最適な、チャージアップを抑えた高コントラストな画像を得ることができる。

Cold FEG とセミンレンズ型対物レンズの組み合わせによる上方検出器の二次電子分解能は

- ・ 1.0 nm (加速電圧 15 kV, WD = 4 mm)
- ・ 2.0 nm (加速電圧 1 kV, WD = 1.5 mm)

となっており、従来の装置に比べて特に低加速電圧における分解能に著しい向上が認められる。

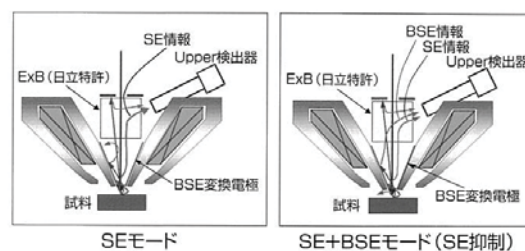


図 2 信号選択機能

低加速電圧での観察には、次のような利点が挙げられる。

- ・ 試料内部での入射電子の散乱が少ないため、試料表面由来の情報が増加し、表面のみの観察が可能となる
- ・ 入射電子数≒二次電子数となるような条件ではチャージアップが抑制され、絶縁物の無蒸着観察が可能となる
- ・ 有機物のようなビームダメージに弱い材料へのダメージを軽減できる

本装置では、この低加速電圧での分解能をさらに向上させる機能として、リターディング機能を搭載している。リターディング機能は、最終的に試料に照射したい加速電圧(照射電圧と呼ぶ)よりも高い加速電圧を入射させ、試料に負電圧を印加して、試料直前で電子線のエネルギーを減速させて照射する機能である。これにより、次のような効果が得られる。

- ・ 分解能のさらなる向上 (2.0 nm → 1.4 nm (照射電圧 1 kV, WD = 1.5 mm))
- ・ 通常の Cold FEG では困難な極低照射電圧(100～500 V)による極表面観察
- ・ ビームダメージのさらなる低減

装置は全て PC により制御され、全ての設定が、わかりやすい GUI と操作パネルにより容易に操作できるように作られている。

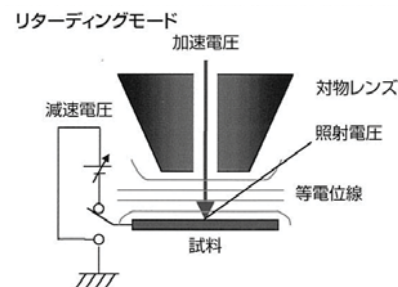


図 3 リターディング機能

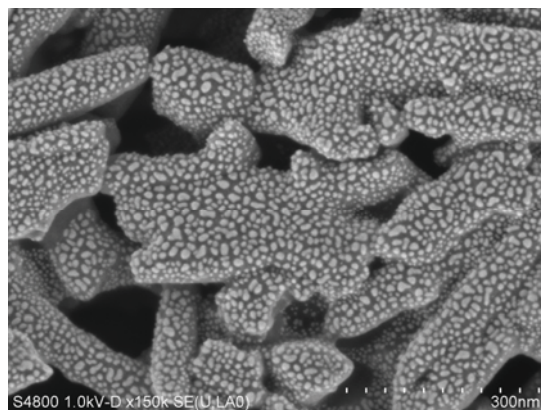


図 4 リターディング機能による観察例

2. エネルギー分散型 X 線検出器

エネルギー分散型 X 線 (EDX) 検出器は、SEM 観察時に試料より発生する特性 X 線を検出し、得られるエネルギー分布から試料の構成元素を調べる装置である。

今回導入された EDX 検出器は、Bruker AXS 製 XFlash 5030 である。XFlash 5030 はエネルギー分解能が 127eV (Mn-K α) と高分解能であり、Cold FEG との組み合わせに有効な高感度タイプの検出器である。検出素子の冷却は、ペルチェによる電子冷却のみで、従来の検出器のように液体窒素や水冷といった補助冷却システムを必要とせず、メンテナンス性にも優れている。

測定・解析用ソフトウェアは Quantax400 であり、以下の機能を備えている。

- ・ SEM イメージの取り込み
- ・ スペクトル測定 (定性分析)
- ・ 定量分析 (スタンダードあり, なし)
- ・ デジタル画像処理
- ・ 多点分析
- ・ ライン分析 (定性, 定量)
- ・ 全元素 X 線マッピング
- ・ 定量 X 線マッピング
- ・ ハイパーマッピング
- ・ ドリフト補正
- ・ 相分析

Quantax400 起動後は、SEM 制御用 PC とマウス、キーボードが共有され、SEM の観察条件 (加速電圧, 倍率, ワーキングディスタンスなど) が自動で Quantax400 に登録されるなど、統合された一つのシステムとして動作するようになり、極めて操作性に優れたシステムとなっている。

3. さいごに

本装置のセiminレンズ型対物レンズは、レンズ下部の空間にレンズ磁界を形成し、その中に試料を置くことによりレンズの収差を小さくして、超高分解能観察を可能としている。そのため、磁界の影響を受ける磁性体粉末や固定の甘い超微粉末などは、装置を汚損する可能性が高いので観察不可である。このように一部制限を受ける試料もあるため、詳細は科学分析支援センターまで気楽に問い合わせてもらいたい。より多くのユーザーに活用してもらえことを期待する。

透過型分析電子顕微鏡

科学分析支援センター 徳永 誠

透過型電子顕微鏡(TEM)は、試料内部を直接、原子レベルで観察可能な装置である。応用範囲は大変広く、観察対象となる試料は、生物、金属、鉱物、セラミックスなど多岐にわたっている。装置に要求される性能は、生物系試料と無機材料系試料では若干異なり、無機材料系試料の場合には、高い加速電圧が必要とされる。最近では、観察だけではなくナノメートルレベルの元素分布等の分析も求められるようになっている。

科学分析支援センターには、従来より主に生物系試料を対象とした TEM が共同利用機器として設置され、利用されてきたが、無機材料系試料を対象とした共同利用可能な TEM は設置されていなかった。本装置は、このような状況の下、無機材料系試料に対応可能な TEM にエネルギー分散型 X 線検出器を組み合わせ、観察と同時に X 線元素分析を可能とした超微小領域複合分析装置として、平成 21 年度補正予算により設置された装置である。

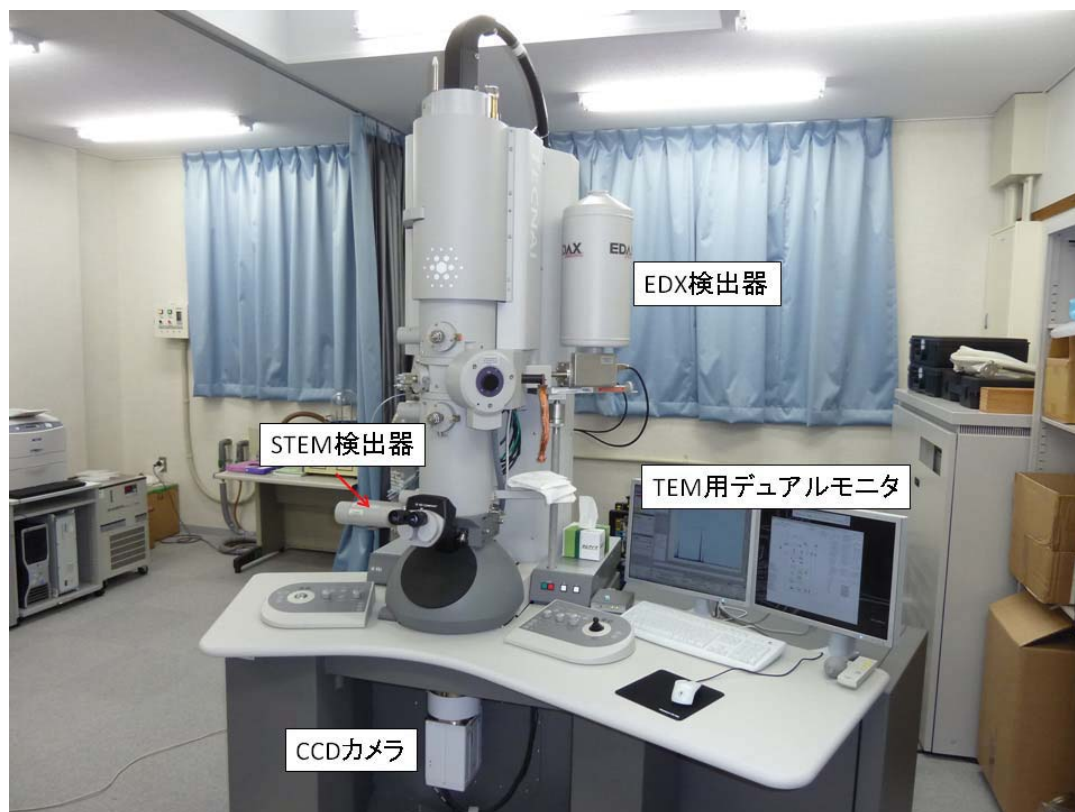


図 1 Tecnai G2 の装置構成

1. 透過型電子顕微鏡

今回導入された TEM は、FEI 製 Tecnai G2 20 である。電子銃には六ホウ化ランタン (LaB6) を用いた熱電子放出型電子銃が用いられており、最大加速電圧は、無機材料系試料に対応可能な 200 kV である。

制御は完全にデジタル化されており、全て PC 上から操作でき、必要な切り替え等はワンタッチで行えるなど、極めて操作しやすいシステムとなっている。

電子線モードとしては、透過電子像観察モード (TEM モード) と分析モードが選択できる。

TEMモードは、電子線をコンデンサーレンズで微小平行光束として試料に照射し、透過してきた電子線を拡大して観察する、いわゆる通常の TEM 観察モードである。観察像の取得には、従来は写真フィルムが使われてきたが、現在では主に CCD カメラが使われている。本装置に装着されている CCD カメラは鏡体直下に装着するボトム式で、画素数 $2k \times 2k$ 、画素サイズ $30 \times 30 \mu\text{m}^2$ 、有効面積 $61.2 \times 61.2 \text{ mm}^2$ の高面積、高解像度タイプである。一般的な利用に際しては、従来のフィルムによる画像と比較しても遜色のない画像が得られる。

本装置の TEM 像観察時の分解能は次の通りである。

- ・ 粒子像分解能 0.24 nm
- ・ 格子像分解能 0.14 nm

分析モードは、電子線を細く絞り、1 nm 以下のプローブとして試料に照射し、走査透過電子(STEM)像及び電子線回折像の観察や後述のエネルギー分散型 X 線検出器による元素分析に用いられる。

STEM 像観察は、電子線プローブにより試料上を二次元走査し、試料を通過した電子を検出して、走査型電子顕微鏡(SEM)と同様にモニター上に表示する方法である。本装置では、検出器として高角度円環状(HAADF)検出器を備えている。HAADF 検出器は中央に穴の開いた、ドーナツ状をしており、高角度に非弾性散乱された電子を検出するため、暗視野像となる。電子の散乱は、重い原子ほど強く散乱されるため、HAADF で検出した場合には明るくなり、その明るさは、原子番号(Z)の 2 乗に比例する。分解能は電子線プローブのサイズにより決まるため、本装置の HAADF-STEM 像観察時の分解能は 1 nm である。

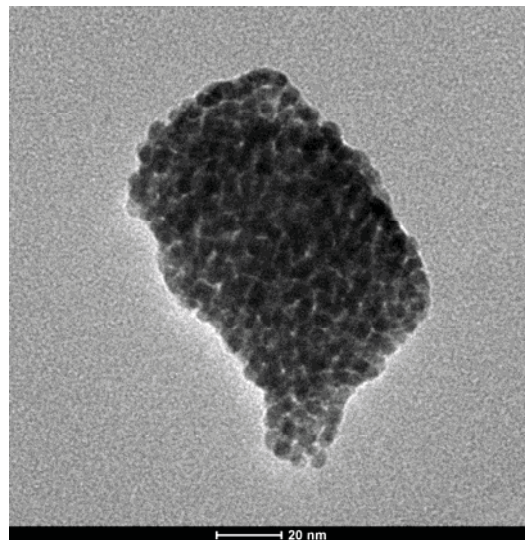


図 2 金ナノ粒子の TEM 画像

上述してきた通常の TEM 像や STEM 像は 2 次元の透過像であり、試料の厚み方向の情報を得ることは困難である。これらの欠点を補うための方法として開発されたのが、コンピュータを利用した 3 次元(3D)トモグラフィー法である。本装置では $\pm 80^\circ$ の高傾斜可能な試料ホルダーを用いて、連続的に角度を変化させてデータを取得し、得られた大量のデータをコンピュータで処理して 3D 画像を形成させる。これにより、試料内部の構造を立体的に解析することが可能となる。取得するデータは、TEM 像、STEM 像の両方に対応しているため、広い応用範囲が期待できる。

2. エネルギー分散型 X 線検出器

エネルギー分散型 X 線(EDX)検出器は、観察時に試料より発生する特性 X 線を検出し、得られるエネルギー分布から試料の構成元素を調べる装置である。

今回導入された EDX 検出器は、AMETEK(旧 EDAX)製 rTEM である。rTEM はエネルギー分解能が 136 eV (Mn-K α)であり、TEM との組み合わせに有効な高感度タイプの検出器である。検出素子の冷却は、液体窒素冷却式であり、使用前に予めデューワーに液体窒素を満たして冷却しておく必要がある。

測定・解析用ソフトウェアは次の機能を備えており、特に STEM との組み合わせにより真価を発揮する。

- ・ スペクトル測定 ・ ピーク分離 ・ 定性分析(オート, マニュアル)
- ・ 定量分析(スタンダードあり, なし) ・ デジタル画像処理 ・ 多点分析 ・ ライン分析(定性, 定量) ・ 全元素 X 線マッピング ・ 定量 X 線マッピング ・ ドリフト補正 ・ 相分析

本ソフトウェアは完全に TEM 制御用のソフトウェアと一体化しており、違和感なく操作することができる、極めて優れたシステムとなっている。

理数系教員指導力向上研修 埼玉大学 2009 「物質と生命の多様性を解き明かす理科教育」

科学分析支援センター 是枝 晋

平成 21 年度 5 月から 12 月、8 回にわたり、主に県内高等学校の理数系教員を対象とした研修会を開催した。平成 18 年度より科学技術振興機構 (JST) の「理数系教員指導力向上研修」に採択されており、今年で 4 回目となる。本センターではもともと、平成 8 年度より「サマースクール」を毎年開催してきたが、平成 18 年度からはこの「指導力向上研修」と統合し開催してきている。「サマースクール」としては第 14 回を迎えたことになる。

今日、環境保全、エネルギー源、人種、価値観など、私たちの身の回りの様々な問題で、多様性を受け入れ、それを保つことの重要さが、広く認識されるようになってきた。そのため教育現場では、これらの問題と多様性について生徒に正しく認識させ考えさせるための教育が求められている。本研修では、化学と生物学の最新の研究成果を紹介することや、多様性をテーマにした実習を提案することで、物質や生物の多様性の本質にせまる授業内容を、高校の理科教育の現場に導入していただくことをねらいとした。各講座のタイトルと講師は下記の通りである。これらのうち、第 1 回、第 4 回、第 5 回が「サマースクール」に相当する。第 1 回、第 4 回はセンター教員が講師を務め、第 5 回は大西教授に依頼した。

第 1 回 5/10(日)	講義「さまざまな環境にすむ微生物」	畠山 晋 講師
第 2 回 6/14(日)	講義「香気植物の作り出す香り物質の化学」	長谷川 登志夫 准教授
第 3 回 7/12(日)	講義「大学での有機化学」	佐藤 大 講師
第 4 回 9/26(土)、27(日)	実習「ヒト血液型決定遺伝子判定」	是枝 晋 講師、畠山 晋 講師
第 5 回 9/26(土)	実習「パソコンで行う分子系統樹の作成」	大西 純一 教授
第 6 回 10/18(日)	講義「水の浄化と物質循環」	永澤 明 教授
第 7 回 11/15(日)	講義「実験用ガラス器具の製作」	
	大島 正明 技師、徳永 誠 技師、木下 保則 技師、斉藤 由明 技師、戸島 基貴 技師	
第 8 回 12/13(日)	講義「水と生命」	永澤 明 教授

全 8 回を通して延べで 70 名の参加者があった。どの講座でも、質疑応答では活発な議論があり、講義内容は参加教員の需要に見合っていたと思われる。各講座とも終了後のみならず、講座中にも多くの質問が寄せられ、各講師もそれらの質問に答える形で柔軟に講義を進めた。質問の内容も、日常遭遇する様々な現象や話題についての最新知識だけでなく、学校現場で生徒からの質問にどう答えるべきか、といった内容のものも多く、参加教員も得るところが大きかったと思われる。一方、講師となった大学教員の側にとっては、高校教員からの求めを肌で感じることもなった。事実、講師側からも高校理科教育の現状を知るよい機会になったとの意見も聞かれた。このような情報交換により、今後、こうした教員研修の研修内容を検討するにあたって、よりきめの細かい対応が可能になるとと思われる。

前述の通りこの研修会は JST の援助を受けて行われた。JST には深く感謝する。また、連携先として埼玉県教育委員会に、さらに講師として永澤教授を初め本学理工学研究科と総合研究機構技術部の多くの方々に、ご協力頂いた。また、全 8 回のうち 5 回は放送大学埼玉学習センターに会場を提供して頂いた。この場を借りて深く感謝の意を表したい。



写真 1. 第 1 回「さまざまな環境に棲む微生物」講義のようす



写真 2. 第 4 回「ヒト血液型決定遺伝子判定」集合写真

《セミナー》

X 線回折による無機材料の解析と新規材料の探索

科学分析支援センター 安武 幹雄

第 5 回定例セミナー

第 5 回定例セミナーが平成 21 年 12 月 10 日(木) 15:00～17:00, 総合研究機構棟シアター教室にて開催されました。本年度は無機材料の解析ということで, X 線回折に精通しておられるお二方の研究者を理工学研究科物質化学部門・教授の小林秀彦先生よりご紹介いただき, X 線回折の測定原理の紹介と実際の使い方について解説を含めたご講演をしていただきました。主に材料の解析等が主な内容にも関わらず, 工学部, 理学部を始めとした教職員及び大学院生の参加が 46 名あり, X 線回折装置に対する研究の重要性和興味の高さを伺い知ることができました。

まず, 円谷陽一科学分析支援センター長より, センターの X 線回折装置の現状と重要性について開催のあいさつをいただきました。

講師の一人目は, 山梨大学大学院・医学工学総合研究部附属クリスタル科学研究センター・教授の熊田伸弘先生で, X 線回折について馴染みのない研究者や学生向けの簡単な X 線回折現象の基礎について解説していただきました。X 線回折装置の原理と具体的な分析手法についての解析に始まり, 講演のタイトル「新しい無機化合物の探索と結晶構造解析」に沿って, 最新の単結晶 X 線解析装置を使った無機材料物質の構造解析と熊田先生の研究内容を関連させて発表していただきました。熊田先生の豊富な X 線解析結果と利用用途についてご発表いただいたため, 本学の研究者が大いに興味を持って聞いていた様子でした。

次いで, 神奈川大学 工学部物質生命化学科・教授の山村博先生より, 講演のタイトル「X 線回折法を用いた酸化物イオン伝導材料の研究」に沿って, 粉末 X 線解析装置を使った無機材料物質の構造の解析についてご講演いただきました。まずは, 蛍石関連構造についての基礎知識と結晶中の酸素欠陥がおよぼす伝導度の変化について詳細にご発表いただきました。併せて, 山村先生の研究内容に関連させて「電気伝導度と希土類 C 型構造と格子定数の組成変化」についてご発表いただきました。今回の聴講者は, 無機材料系の研究者が多かったためか, ご発表内容に興味を持って聞いた様子でした。

最後に, 今回の定例セミナーの開催にあたり, お二方の研究者の紹介を頂いた理工学研究科物質化学部門・教授の小林秀彦先生より総括のあいさつがあり, 本セミナーは盛会のうちに幕を閉じました。



《セミナー》

シングルセル PCR セミナー

科学分析支援センター 畠山 晋

開催日:平成21年10月7日(水)

ご協力:ニッポンテクノクラスタ株式会社

出席:22名

内容:PCRは今やライフサイエンスの研究分野では日常的に行なわれ、各研究室にはPCRのための機器、サーマルサイクラーがあるという時代である。今回のセミナーは、反応量がわずかに1マイクロリットル、一つの細胞に含まれる遺伝情報を増幅するという革新的な技術の紹介である。反応機器のAmpliSeed Cyclers(本体)の実物大のモックはまさに片手に載るほどのコンパクトな仕様であり、スライドガラスの小さい窪みにおいて反応を行うという、従来の概念と一線を画する技術が紹介された。一つの細胞に注目してPCRを行うメリットやアプリケーションは次の時代の研究を感じさせるものがあった。



科学分析支援センター



シングルセルPCRセミナーのおしらせ

- 日時：2009年10月7日(水) 13:30～15:00
- 場所：科学分析支援センター3F 会議室
- 講師：ニッポンテクノクラスタ株式会社

鈴木康弘氏

※ セミナー資料の準備の都合上、事前の参加申し込みをお願いします

● 概要

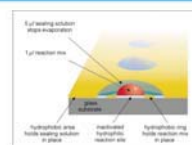
Advalytix社(OLYMPUS EUROPA)のAmpliSpeed Slide CyclersASシリーズは、スライドガラスを反応スペースに用いたユニークなPCR装置です。本装置はわずか1個の生細胞から、又はLMDによって切り出した組織切片からもDNA抽出→PCR(or RT-PCR)という反応をスライドガラス上で行う事ができます。

当日は、これまで取り扱いが非常に困難だった、極微量サンプルでのPCRやRT-PCRを可能にした本製品とアプリケーションのご紹介及び実機の操作説明をさせていただきます。



● 内容：生細胞や組織切片をサンプルとした極微量PCR

- ◆ 本製品およびアプリケーションの紹介(30分)
- ◆ 実機による操作方法説明、及びFACSARIAへのアダプタ装着方法の説明(動画紹介)
- ◆ 質疑応答(15分)



セミナー申し込み：
科学分析支援センター 内5102

お問い合わせ先：
科学分析支援センター 畠山 晋 内4346

液体クロマトグラフ質量分析計セミナー

科学分析支援センター 安武 幹雄

開催日:平成21年11月30日(月)

ご協力:株式会社日立ハイテクノロジーズ

出席:49名

内容:日立液体クロマトグラフ質量分析計(NanoFrontier eLD)に関するセミナーを株式会社日立ハイテクノロジーズ様のご協力のもとで開催しました。「液体クロマトグラフ質量分析計に関する基本原理」、「ESI-MS を用いた低分子構造解析」、「LC を使用した複雑系サンプルの測定例:タンパク質解析」の3つテーマについて、解説して頂きました。特に「LC を使用した複雑系サンプルの測定例:タンパク質解析」においては、日立ハイテクならではのECD(Electron Capture Dissociation)を用いた測定及び解析についても解説され、有意義なセミナーになったと思います。

日立液体クロマトグラフ質量分析計 セミナーのご案内

- 日時：2009年11月30日(月) 10:00～12:00
- 場所：理工学研究科棟 7F 大学院国際セミナー室

● 概要：

NanoFrontier eLDは、高感度リニアイオントラップと高精度・高分解能TOFを組合わせたハイブリッド型LC-MS/MSシステムです。リニアイオントラップを使用しているため、高感度で実用的なMSn分析が可能です。また、TOFを採用しているため、より精密な信頼性の高い構造解析が可能です。セミナーではLC-MS/MSの基礎とNanoFrontier eLDを用いた解析例をご紹介します。



● 内容

- ①日立液体クロマトグラフ質量分析計『NanoFrontier eLD』のご紹介
 - ・LC/MS概要(質量分析に関する基本内容等)
 - ・NanoFrontier eLDの構成と各機能、測定モードについて
 - ・ESI-MSの基本原理、データの解析について
 - ・イオントラップ型MSの原理とデータ解析について
- ②LCMS測定例のご紹介(1)
 - ・低分子構造解析例(必要装置構成、機能など概要と測定事例)
 - ・その他サンプル測定例
- ③LCMS測定例のご紹介(2)
 - ・タンパク質解析例(必要装置構成、機能など概要と測定事例)
 - ・LCを使用した複雑系サンプルの測定例

*お問合せ：科学分析支援センター 安武 幹雄 内線 5101

廃液処理施設だより

科学分析支援センター 中村 市郎, 三田 和義, 奥墨 勇

科学分析支援センターの環境分析分野が廃液処理施設の行っていた実験廃液の回収・処理, 感染性廃棄物の回収と排水の水質検査を始めて5年になりました. 次ページに平成21年度の主な活動状況をまとめました. 図1は過去20数年間の無機系・有機系廃液の回収量, 図2は最近5年間(2006-10年度)の有機廃液の回収量を月別で表したものです.

図で明らかなように, 無機系廃液も有機系廃液も増加傾向にあり, 特に有機系廃液は20年間で4倍以上と急増しました. 一時期減少した年度もありますが再び増加傾向にあります. 廃液処理費の増額が望めない現状で, このまま増加すれば負担金の増額等を検討する必要があります. 従いまして, 昨年配布しました**実験器具の洗い方**等を参考に, **実験廃液の減量に皆様のさらなる御協力をお願いします.**

最後の表は実験等排水の最終排出地点(通称最終枡といい学外に放出する境界地点です)においてさいたま市が調べた水質検査結果です. ご存じのように事業所(大学)から河川へ排出する排水に関して市の定める基準値(排除基準値)があり, それを越えるような事態が生じた場合は事業所(大学)に警告がなされます. 悪質な場合は放出禁止などの厳しい処置がなされることとなります. このような事態が起されれば教育・研究に多大の影響を受けるだけでなく, 大学のイメージダウンとなりかねません. 幸いにも昨年度は基準値を超える規制物質の検出はありませんでした.

しかし, 我々はさいたま市の検査とは別に, 大学独自に, 学内の各建物から排出される実験排水について(学内に採水枡が17あります.)採水検査しています. その結果, 排除基準を超える規制物質がたびたびありました. そのたび当該学科に注意を促したのですが昨年度は注意が8回, 注意勧告が3回も発生してしまいました. 対象物質としてクロロホルム, ジクロロメタンがほとんどで, 検出した濃度から推測するにビンごと流しに流したのでは思えるほどです. 大事に至らないために日頃より「**試薬を誤って流しに流さない**」ように**実験に際しては十分注意**していただくようにお願いします. 特に学生への周知徹底をお願いします.

平成 21 年度 環境分析分野(廃液処理施設)活動

[施設見学]

平成 21 年

4 月 7 日 工学部応用化学科 2 年次生『応用化学実験 I』 70 名

[実験廃液処理]

無機系廃液

平成 21 年

7 月 1 日 第 1 回無機系廃液処理 2038 L 7 月 17 日まで

平成 22 年

1 月 5 日 第 2 回無機系廃液処理 1862 L 1 月 22 日まで

2 月 1 日 第 3 回無機系廃液処理 1967 L 2 月 17 日まで

有機系廃液

平成 21 年

5 月 15 日	第 1 回	有機系廃液外注委託処理	有機系廃液 1808 L	固形物 86 kg
6 月 9 日	第 2 回	有機系廃液外注委託処理	有機系廃液 958 L	固形物 72 kg
7 月 7 日	第 3 回	有機系廃液外注委託処理	有機系廃液 2299 L	固形物 103 kg
8 月 4 日	第 4 回	有機系廃液外注委託処理	有機系廃液 1342 L	固形物 85 kg
10 月 8 日	第 5 回	有機系廃液外注委託処理	有機系廃液 2657 L	固形物 143 kg
11 月 8 日	第 6 回	有機系廃液外注委託処理	有機系廃液 1894 L	固形物 134 kg
12 月 9 日	第 7 回	有機系廃液外注委託処理	有機系廃液 2497 L	固形物 135 kg
12 月 22 日	第 8 回	有機系廃液外注委託処理	有機系廃液 1613 L	固形物 140 kg

平成 22 年

2 月 9 日	第 9 回	有機系廃液外注委託処理	有機系廃液 1511 L	固形物 173 kg
3 月 3 日	第 10 回	有機系廃液外注委託処理	有機系廃液 1072 L	固形物 143 kg
3 月 30 日	第 11 回	有機系廃液外注委託処理	有機系廃液 1072 L	固形物 42 kg

[会議等]

5 月 20 日 科学分析支援センター 第 1 回環境分析分野委員会

[その他]

4 月 13 日	第 1 回 廃液処理説明会	105 名
4 月 16 日	第 2 回 廃液処理説明会	44 名
7 月 30, 31 日	第 25 回大学等環境安全協議会技術分科会参加	
11 月 12 日	第 27 回大学等環境安全協議会総会・研修会参加	
10 月 2 日	第 1 回理工研廃試薬処理	
2 月 8 日	第 2 回理工研・教育学部廃試薬処理	

下水道最終排水水質分析(pH, 水温を毎日, 月 2 回金属類, 月 2 回揮発性有機化合物 分析)

→さいたま市建設局下水道部へ毎月報告

構内実験系希薄排水水質分析(原則として, 毎月 1 回)

実験系廃液の定期回収(毎月)

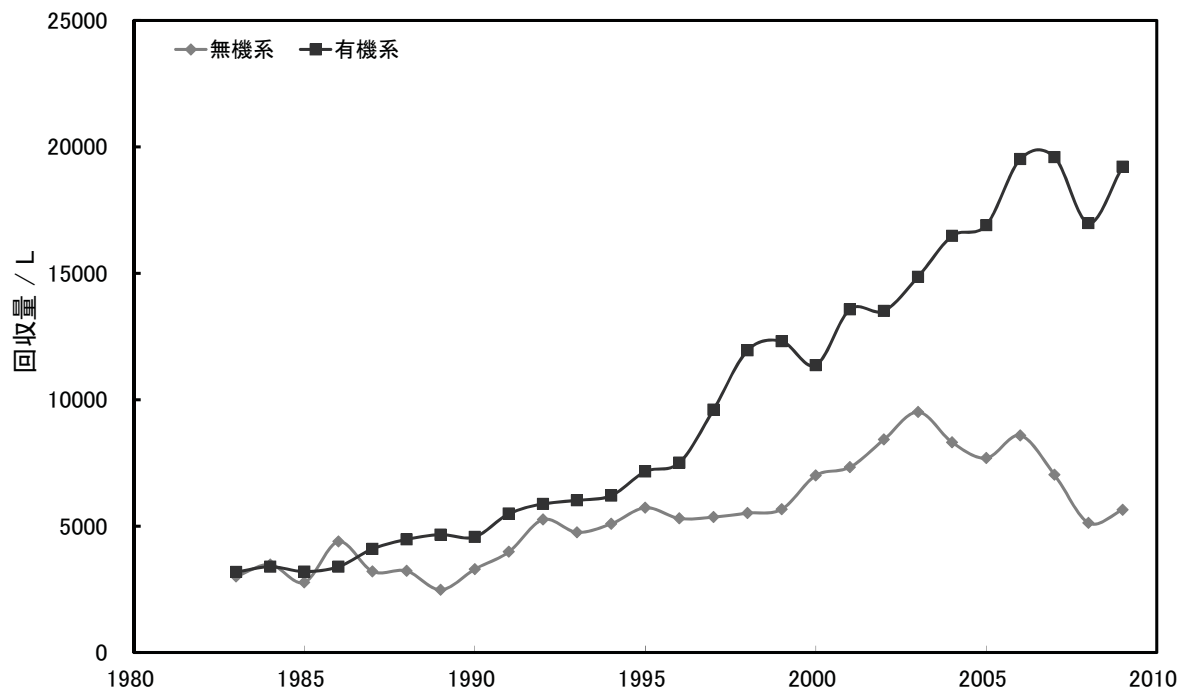


図 1. 無機系・有機系廃液の回収量

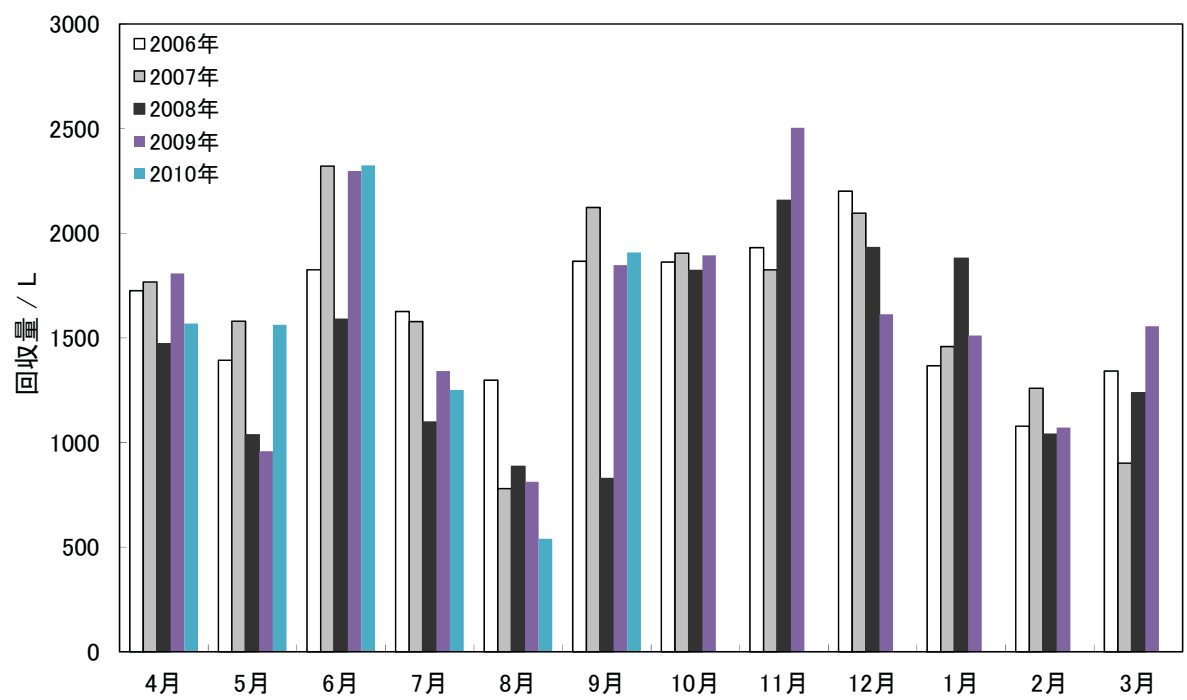


図 2. 有機廃液の回収量

平成 21 年度 さいたま市による排除下水の検査結果

◎ 採水場所：埼玉大学下水道放流最終枘

単位: pH を除いて mg / L

採水年月日	6 月 2 日	12 月 9 日	排除基準値
採水時間	10:40		—
アンモニア性窒素等	33.0	40.0	380 未満
水素イオン濃度 (pH)	8	7.4	5 超 9 未満
生物化学的酸素要求量 (BOD)	270.0	290.0	600 未満
浮遊物質 (SS)	160.0	230.0	600 未満
窒素含有量	46.0	61.0	240 未満
燐含有量	4.00	6.00	32 未満
沃素消費量			220 未満
カドミウム及びその化合物	0.01 以下	0.01 以下	0.1 以下
シアン化合物	0.10 以下	0.10 以下	1 以下
有機燐化合物			1 以下
鉛及びその化合物	0.01	0.010 以下	0.1 以下
六価クロム化合物	0.05 以下	0.05 以下	0.5 以下
砒素及びその化合物		0.010 以下	0.1 以下
水銀及びアルキル水銀 その他の水銀化合物		0.0005 以下	0.005 以下
ポリ塩化ビフェニル (PCB)			0.003 以下
トリクロロエチレン	0.0300 以下	0.0300 以下	0.3 以下
テトラクロロエチレン	0.0100 以下	0.0100 以下	0.1 以下
ジクロロメタン	0.0200 以下	0.0200 以下	0.2 以下
四塩化炭素		0.0020 以下	0.02 以下
ベンゼン	0.0100 以下	0.0100 以下	0.1 以下
セレン及びその化合物		0.010 以下	0.1 以下
フェノール類	0.50 以下	0.50 以下	5 以下
銅及びその化合物	0.30 以下	0.30 以下	3 以下
亜鉛及びその化合物	0.20 以下	0.20 以下	2 以下
溶解性鉄及びその化合物	1.0 以下	1.0 以下	10 以下
溶解性マンガン及びその化合物	1.0 以下	1.0 以下	10 以下
クロム及びその化合物	0.20 以下	0.20 以下	2 以下
ほう素及びその化合物	1.00 以下	1.00 以下	10 以下
ふっ素及びその化合物	0.80 以下	0.80 以下	8 以下

平成 21 年度動物慰霊式

科学分析支援センター 畠山 晋

平成 21 年度埼玉大学実験動物慰霊式が 10 月 13 日(火)14 時 40 分から理学部 2 号館第一会議室において執り行われました。埼玉大学の主催、動物飼育室の維持管理を担う科学分析支援センターが式の開催業務を執りました。式には、教育および研究の目的で実験動物を使用している方々、科学分析支援センター教職員、そして動物の御霊に感謝し安らかな眠りを祈りたいという方々、合わせて 89 名の教職員および学生の参加者がありました。

坂井貴文教授・埼玉大学動物実験委員会委員長の開式のことばによって式が開かれ、理学部長・井上金治教授のあいさつがありました。動物実験を行なうにあたって、3R の原則を遵守することは言うまでもないことであるが、動物に対する愛護と感謝の気持ちを持ち続けることが大事であり、常に意識し続けて欲しいと述べ、あいさつを終わりました。続いて動物飼育室の利用者を代表して古舘宏之助教(理工学研究科)より慰霊のことばが捧げられました。なぜ動物実験を行なうのか自問自答する必要がある、その上で動物実験は適正に行なわれるように努めなければならない。優れた成果を出すことだけに邁進せずに、つねに動物に対する慈しみと感謝の気持ちを持つことが重要である、と述べられました。次に参加者全員によって花が捧げられ、黙祷することによって、参席の方々が実験動物の御霊に対する感謝の気持ちを捧げ安らかな眠りを祈りました。最後に円谷陽一・科学分析支援センター長のことばによって式が閉じられました。とくに、普段実験動物を扱っている方々は、動物の苦痛と犠牲を出来る限り少なくし、かつ最大限の成果を上げられるように工夫した実験を行わねばならないという思いを新たにしました。

今回で埼玉大学における実験動物慰霊式は 5 回目を数えました。この間に、動物実験について国内はもとより世界的にも色々な動きがありました。これに沿って埼玉大学では規則の制定、動物実験委員会の発足など、徐々に体制が整いつつあります。規則の遵守は当然のことではありますが、動物に対する慈しみの気持ちを大切にしつつ、埼玉大学において洗練された動物実験が行なわれ、優れた成果が世にだされることを祈るばかりです。

平成 21 年度科学分析支援センター機器等使用研究業績

理学部 基礎化学科

π -Face-selective 1,3-dipolar cycloadditions of 3,4-di-tert-butylthiophene 1-oxide with 1,3-dipoles

J. Nakayama, T. Furuya, Y. Suzuki, S. Hiraiwa, Y. Sugihara, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **184**, 1175 (2009).

Synthesis and thermal decomposition of thiirane 1-imides of 2'-adamantylidene-9-benzonorbornenylidene

Y. Sugihara, A. Kobiki, J. Nakayama, *Heterocycles* **78**, 331 (2009).

Synthesis and sulfuration of 2'-adamantylidene-9-benzonorbornenylidene

Y. Sugihara, A. Kobiki, J. Nakayama, *Heterocycles* **78**, 103 (2009).

Effect of a metal salt on thiirane 1-imides of 2'-adamantylidene-9-benzonorbornenylidene with 4,4'-dithiodimorpholine and acetic anhydride

Y. Sugihara, H. Koyama, J. Nakayama, *Heterocycles* **78**, 325 (2009).

Thiirane 1-imides of 2'-adamantylidene-9-benzonorbornenylidene using 4,4'-oligothiodimorpholine and Bronsted acid

Y. Sugihara, H. Nozumi, J. Nakayama, *Heteroat. Chem.* **20**, 12 (2009).

Reactions of 9,9'-bibenzonorbornenylidene sulfoxides with TMSOTf: anomalous pinacol-type rearrangement of thiirane 1-oxides

Y. Sugihara, S. Yamanaka, J. Nakayama, *Heteroat. Chem.* **20**, 29 (2009).

Preparation of some new bicyclic compounds of sulfur

Y. Osawa, M. Aoki, O. Sato, T. Fujihara, J. Nakayama, *J. Sulfur Chem.* **30**, 270 (2009).

One-pot synthesis of bromo-tetracyanoazulenequinodimethanes and conducting properties of their charge transfer complexes with tetrathiotetracene

O. Sato, M. Sato, H. Sugimoto, T. Kuramochi, T. Shirahata, K. Takahashi, *J. Sulfur Chem.* **30**, 360 (2009).

Reinvestigation on the synthesis of hexakis(phenylseleno)benzene

M. Saito, Y. Kanatomi, *J. Sulfur Chem.* **30**, 469 (2009).

Novel reactions of steric encumbered 1,4-dilithio-1,3-butadiene with group 14 electrophiles: formation and structure of stable dihydroxygermole

M. Saito, M. Nakamura, T. Tajima, *Heterocycles* **78**, 657 (2009).

Synthesis and structure of the dithienostannole anion

M. Saito, M. Shiratake, T. Tajima, J.-D. Guo, S. Nagase, *J. Organomet. Chem.* **694**, 4056 (2009).

Linkage isomerism of pentaammine(dimethylsulfoxide)ruthenium(II/III) complexes: A theoretical study

M. Kato, T. Takayanagi, T. Fujihara, A. Nagasawa, *Inorg. Chim. Acta* **362**, 1199 (2009).

Group 12 metal complexes with inner-salt, bis(N,N-disubstituted amino)carbeniumdithiocarboxylate.

Asymmetric stretching vibration of thiocarboxylate and reduction potential as probes for the coordination mode

T. Sugaya, T. Fujihara, A. Nagasawa, K. Unoura, *Inorg. Chim. Acta* **362**, 4813 (2009).

Three syntheses of trans-cyclooctane-1,2-dithiol by ring opening of cis-cyclooctene episulfoxide with ammonium thiocyanate followed by reduction and reductions of trans-1,2-di(thiocyanato)cyclooctane and trans-1,2-cyclooctyl trithiocarbonate

A. Ishii, A. Ono, N. Nakata, *J. Sulfur Chem.* **30**, 236 (2009).

Oxidation and reduction reactions of cis-9,10,11-trithiabicyclo[6.3.0]undecane synthesized by reaction of cis-cyclooctene with S8O

A. Ishii, M. Suzuki, T. Sone, N. Nakata, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **184**, 1184 (2009).

Zirconium Complex of an [OSSO]-Type Diphenolate Ligand Bearing trans-1,2-Cyclooctanedibis(thio) Core: Synthesis, Structure, and Isospecific 1-Hexene Polymerization

A. Ishii, T. Toda, N. Nakata, T. Matsuo, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 13566 (2009).

Synthesis and Crystal Structures of the First Stable Mononuclear Dihydrogermyl(hydrido) Platinum(II) Complexes

N. Nakata, S. Fukazawa, A. Ishii, *Organometallics* **28**, 534 (2009).

Reactions of 9-Triptyceneselenol with Palladium(0) Complexes: Unexpected Formations of the Dinuclear Palladium(I) Complex [$\{Pd(PPh_3)\}_2(\mu-SeTrip)_2$] and Five-Membered Selenapalladacycle [$Pd(\eta^2(C,Se)-Trip)(dppe)$]

N. Nakata, R. Uchiumi, T. Yoshino, T. Ikeda, H. Kamon, A. Ishii, *Organometallics* **28**, 1981 (2009).

Synthesis and X-ray structural analysis of hydrido(thiolato) platinum(II) complexes

N. Nakata, S. Yamamoto, W. Hashima, A. Ishii, *Chem. Lett.* **38**, 400 (2009).

Path-integral molecular dynamics simulations of small hydrated sulfuric acid clusters $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ ($n = 1-6$) on semiempirical PM6 potential surfaces

A. Kakizaki, H. Motegi, T. Yoshikawa, T. Takayanagi, M. Shiga, M. Tachikawa, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **901**, 1 (2009).

Theoretical study on the transformation mechanism between dipole-bound and valence-bound anion states of small uracil-water clusters and their photoelectron spectra

H. Motegi, T. Takayanagi, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **907**, 85 (2009).

Theoretical Study on the Mechanism of Low-Energy Dissociative Electron Attachment for Uracil

T. Takayanagi, T. Asakura, H. Motegi, *J. Phys. Chem. A* **113**, 4795 (2009).

Path-integral molecular dynamics simulations of hydrated hydrogen chloride cluster $\text{HCl}(\text{H}_2\text{O})_4$ on a semiempirical potential energy surface

T. Takayanagi, K. Takahashi, A. Kakizaki, M. Shiga, M. Tachikawa, *Chem. Phys.* **358**, 196 (2009).

Path-integral molecular dynamics simulations for water anion clusters $(\text{H}_2\text{O})_5^-$ and $(\text{D}_2\text{O})_5$

T. Takayanagi, T. Yoshikawa, H. Motegi, M. Shiga, *Chem. Phys. Lett.* **482**, 195 (2009).

Path-integral molecular dynamics simulations of glycine $\cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-7$) clusters on semi-empirical PM6 potential energy surfaces

T. Yoshikawa, H. Motegi, A. Kakizaki, T. Takayanagi, M. Shiga, M. Tachikawa, *Chem. Phys.* **365**, 60 (2009).

Origin of the ambipolar operation of a pentacene field-effect transistor fabricated on a poly(vinyl alcohol)-coated Ta₂O₅ gate dielectric with Au source/drain electrodes

S. Takebayashi, S. Abe, K. Saiki, K. Ueno, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 083305/1 (2009).

グラフェンの化学的作製法と有機半導体素子電極への応用

上野啓司 グラフェンの機能と応用展望 (2009) 169-181

グラフェンの可溶化技術と透明導電膜への応用

上野啓司 月刊ディスプレイ Vol. 15 No. 8 (2009) 15-22

Kinetics of Photochromic Induced Energy Transfer between Manganese-Doped Zinc-Selenide Quantum Dots and Spiropyrans

S. M. Emin, N. Sogoshi, S. Nakabayashi, T. Fujihara, C. D. Dushkin, *J. Phys. Chem. C* **113**, 3998 (2009).

Growth kinetics of CdS quantum dots and synthesis of their polymer nano-composites in CTAB reverse micelles

S. Emin, N. Sogoshi, S. Nakabayashi, M. Villeneuve, C. Dushkin, *J. Photochem. Photobiol., A* **207**, 173 (2009).

理学部 分子生物学科

Induction of extracytoplasmic function sigma factors in *Bacillus subtilis* cells with membranes of reduced phosphatidylglycerol content

M. Hashimoto, H. Takahashi, Y. Hara, H. Hara, K. Asai, Y. Sadaie, K. Matsumoto, *Genes Genet. Syst.* **84**, 191 (2009).

Rice BRITTLE CULM 5 (BRITTLE NODE) is involved in secondary cell wall formation in the sclerenchyma tissue of nodes

T. Aohara, T. Kotake, Y. Kaneko, H. Takatsuji, Y. Tsumuraya, S. Kawasaki, *Plant Cell Physiol.* **50**, 1886 (2009).

Molecular cloning and expression in *Pichia pastoris* of a *Irpex lacteus* exo- β -(1 $\rightarrow$ 3)-galactanase gene

T. Kotake, K. Kitazawa, R. Takata, K. Okabe, H. Ichinose, S. Kaneko, Y. Tsumuraya, *Biosci., Biotechnol., Biochem.* **73**, 2303 (2009).

Bifunctional cytosolic UDP-glucose 4-epimerases catalyse the interconversion between UDP-D-xylose and UDP-L-arabinose in plants

T. Kotake, R. Takata, R. Verma, M. Takaba, D. Yamaguchi, T. Orita, S. Kaneko, K. Matsuoka, T. Koyama, W-D. Reiter, Y. Tsumuraya, *Biochem. J.* **424**, 169 (2009).

Isozyme-specific modes of activation of CTP:phosphorylcholine cytidyltransferase in *Arabidopsis thaliana* at low temperature.

R. Inatsugi, H. Kawai, Y. Yamaoka, Y. Yu, A. Sekiguchi, M. Nakamura, I. Nishida, *Plant Cell Physiol.* **50**, 1717 (2009)

Regulation of translation by the redox state of elongation factor G in the cyanobacterium *Synechocystis* sp. PCC 6803

K. Kojima, K. Motohashi, T. Morota, M. Oshita, T. Hisabori, H. Hayashi, Y. Nishiyama, *J. Biol. Chem.* **284**, 18685 (2009).

Physiological impact of thioredoxin- and glutaredoxin-mediated Redox regulation Cyanobacteria

Y. Nishiyama, T. Hisabori, *Adv. Bot. Res.* **52**, 187 (2009).

理学部 生体制御学科

Neuroendocrine regulation of thyroid-stimulating hormone secretion in amphibians

R. Okada, T. Kobayashi, K. Yamamoto, T. Nakakura, S. Tanaka, H. Vaudry, S. Kikuyama, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1163**, 262 (2009).

Impaired development of somatotropes, lactotropes and thyrotropes in growth-retarded (grt) mice

K. Kobayashi, K. Yamamoto, S. Kikuyama, T. Machida, T. Kobayashi, *J. Toxicol. Pathol.* **22**, 187 (2009).

Demonstration of the proopiomelanocortin signaling system in the primary immune organ of the quail
T. Kobayashi, A. Takaso, S. Tanaka, M. Amano, A. Takahashi, S. Iwamuro, T. Machida, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1163**, 441 (2009).

Identification of ghrelin in the house musk shrew (*Suncus murinus*): cDNA cloning, peptide purification and tissue distribution

Y. Ishida, S. Sakahara, C. Tsutsui, H. Kaiya, I. Sakata, S. Oda, T. Sakai, *Peptides (Amsterdam, Neth.)* **30**, 982 (2009).

House musk shrew (*Suncus murinus*, order: Insectivora) as a new model animal for motilin study

C. Tsutsui, K. Kajihara, T. Yanaka, I. Sakata, Z. Itoh, S. Oda, T. Sakai, *Peptides (Amsterdam, Neth.)* **30**, 318 (2009).

Cgr11 encodes a secretory protein involved in cell adhesion

S. Devnath, T. Kataoka, K. Miura, M. Kusuda, K. Kitamura, Y. Kumada, A. Mochiduki, K. Kaneko, A. Adachi, K. Inoue, *Eur. J. Cell Biol.* **88**, 521 (2009).

Prolactin-Releasing Peptide regulates the cardiovascular system via corticotrophin-releasing hormone.

T. Yamada, A. Mochiduki, Y. Sugimoto, Y. Suzuki, K. Itoi, K. Inoue, *J. Neuroendocrinol.* **21**, 586 (2009).

Blockage of PrRP attenuates MPTP-induced toxicity in mice.

B. Sun, A. Mochiduki, K. Nakamura, K. Yokoyama, S. Adachi, K. Fujiwara, H. Matsumoto, K. Inoue, *Peptides* **30**, 1267 (2009).

工学部 機械工学科

Ultrasonic back reflection evaluation of crack growth from PSBs in low-cycle fatigue of stainless steel under constant load amplitude

M. N. Islam, Y. Arai, *Mater. Sci. Eng., A* **A520**, 49 (2009).

Ultrasonic wave intensity reflected from fretting fatigue cracks at bolt joints of aluminum alloy plates

S. Wagle, H. Kato, *NDT&E Int.* **42**, 690 (2009).

工学部 応用化学科

A new development of chiral liquid crystals

H. Nohira, *Ekisho* **13**, 175 (2009).

Development of chiral dopants for liquid crystal from chiral carboxylic acids

H. Nohira, Y. Aoki, H. Shitara, T. Hirose, *Fain Kemikaru* **38**, 43 (2009).

Catalytic enantioselective arylation of aryl aldehydes by chiral aminophenol ligands

X.-F. Yang, T. Hirose, G.-Y. Zhang, *Tetrahedron Asymmetry* **20**, 415 (2009).

Bimetallic effect of silica-supported Pt-Ru catalyst for hydrogenation of aromatic hydrocarbons

T. Arakawa, H. Seki, M. Ohshima, H. Kurokawa, H. Miura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **82**, 627 (2009).

Support effect of palladium catalysts for naphthalene hydrogenation as model hydrogen storage process using low grade hydrogen containing CO

K. Ezuka, M. Ohshima, H. Kurokawa, H. Miura, *J. Jpn. Pet. Inst.* **52**, 10 (2009).

Catalytic behavior of bis(imino)pyridineiron(II) complex supported on clay minerals during slurry polymerization of ethylene

Y. Hiyama, Y. Kawada, Y. Ishihama, T. Sakuragi, M. Ohshima, H. Kurokawa, H. Miura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **82**, 624 (2009).

Dehydrogenation of propane combined with selective hydrogen combustion over Pt-Sn bimetallic catalysts

S. Kaneko, T. Arakawa, M. Ohshima, H. Kurokawa, H. Miura, *Appl. Catal., A* **356**, 80 (2009).

Polymerization of ethylene using zirconocenes supported on swellable cation-exchanged fluorotetrasilicic mica

H. Kurokawa, S. Morita, M. Matsuda, H. Suzuki, M. Ohshima, H. Miura, *Appl. Catal., A* **360**, 192 (2009).

Fabrication of zero-thermal-expansion ZrSiO₄/Y₂W₃O₁₂ sintered body

I. Yanase, M. Miyagi, H. Kobayashi, *J. Eur. Ceram. Soc.* **29**, 3129 (2009).

A novel color former organogel for radiation detection systems

H. Itoi, Y. Sekine, M. Sekiguchi, T. Tachikawa, *Chem. Lett.* **38**, 1002 (2009).

Synthesis of optically active spiro compounds with a 3,3'-(4H,4'H)-spirobi(2H-naphtho[1,2-b]pyran) skeleton and their applications as chiral dopants for nematic liquid crystals

K. Tojo, T. Arisawa, Y. Aoki, D. Terunuma, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **82**, 519 (2009).

工学部 機能材料工学科

Wavelength conversion film with glass coated Eu chelate for enhanced silicon-photovoltaic cell performance

T. Fukuda, S. Kato, E. Kin, K. Okaniwa, H. Morikawa, Z. Honda, N. Kamata, *Opt. Mater. (Amsterdam, Neth.)* **32**, 22 (2009).

Specific heat-coefficient of YbAl₃ studied by combined nearly free electron conduction band hybridized with localized f electrons with correlation effect

本多善太郎, 旭硝子財団助成研究成果報告, 67/1 (2009).

Local area deposition of SiOC films by using a very-high-frequency atmospheric pressure microplasma jet from tetraethoxysilane

Y. Ding, T. Kobayashi, H. Jia, H. Shirai, *ECS Trans.* **25**, 1115 (2009).

White light emission from silicon oxycarbide films prepared by using atmospheric pressure microplasma jet

Y. Ding, H. Shirai, *J. Appl. Phys.* **105**, 043515/1 (2009).

Crystallization process of amorphous silicon utilizing a radio-frequency thermal plasma torch

N. Ohta, K. Haruta, H. Shimizu, T. Kobayashi, H. Shirai, *ECS Trans.* **25**, 533 (2009).

Crystallization of amorphous Si utilizing a RF thermal plasma torch at atmospheric pressure

N. Ohta, K. Haruta, K. Shimizu, T. Kobayashi, H. Shirai, *Purazuma Oyo Kagaku* **17**, 39 (2009).

Crystallization of amorphous silicon utilizing the Rf plasma torch

H. Shirai, *Kagaku Kogyo* **60**, 128 (2009).

Fluorescence quenching detection of peanut agglutinin based on photoluminescent silole-core carbosilane dendrimer peripherally functionalized with lactose

K. Hatano, H. Saeki, H. Yokota, H. Aizawa, T. Koyama, K. Matsuoka, D. Terunuma, *Tetrahedron Lett.* **50**, 5816 (2009).

Synthesis and characterization of photo-responsive carbosilane dendrimers

T. Koyama, K. Hatano, K. Matsuoka, Y. Esumi, D. Terunuma, *Molecules* **14**, 2226 (2009).

Synthetic construction of a Lex determinant via Gabriel amine synthesis and the glycopolymer involving highly clustered Lex residues

K. Matsuoka, T. Kohzu, T. Hakumura, T. Koyama, K. Hatano, D. Terunuma, *Tetrahedron Lett.* **50**, 2593 (2009).

Syntheses and biological evaluations of carbosilane dendrimers uniformly functionalized with sialyl $\alpha(2\rightarrow3)$ lactose moieties as inhibitors for human influenza viruses

H. Oka, T. Onaga, T. Koyama, C-T, Guo, Y. Suzuki, Y. Esumi, K. Hatano, D. Terunuma, K. Matsuoka, *Bioorg. Med. Chem.* **17**, 5465 (2009).

Systematic syntheses of influenza neuraminidase inhibitors: A series of carbosilane dendrimers uniformly functionalized with thioglycoside-type sialic acid moieties

J.-i. Sakamoto, T. Koyama, D. Miyamoto, S. Yingsakmongkon, K. I. P. J. Hidari, W. Jampangern, T. Suzuki, Y. Suzuki, Y. Esumi, T. Nakamura, K. Hatano, D. Terunuma, K. Matsuoka, *Bioorg. Med. Chem.* **17**, 5451 (2009).

Synthesis of sialic acid derivatives having a CC double bond substituted at the C-5 position and their glyco-polymers

K. Suzuki, J.-i. Sakamoto, T. Koyama, S. Yingsakmongkon, Y. Suzuki, K. Hatano, D. Terunuma, K. Matsuoka, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **19**, 5105 (2009).

糖鎖デンドリマー

松岡浩司, 幡野健, 照沼大陽

エヌ・ティー・エス出版, 超分子サイエンス, pp. 1043-1048, 2009.

ノイラミニダーゼ阻害剤の合成研究

松岡浩司, 幡野健, 照沼大陽

シー・エム・シー出版, 複合糖質の化学と最新応用技術, pp. 270-277, 2009.

工学部 環境共生学科

Air pollutant deposition effect and morphological change of *Cryptomeria japonica* pollen during its transport in urban and mountainous areas of Japan

Q. Wang, X. Gong, S. Nakamura, K. Kurihara, M. Suzuki, K. Sakamoto, M. Miwa, S. Lu, *WIT Trans. Biomed. Health* **14**, 77 (2009).

Contribution of airborne fine particles containing *Cryptomeria japonica* pollen allergens to airborne organic carbonaceous aerosols during a severe pollination episode

Q. Wang, S. Nakamura, X. Gong, K. Kurihara, M. Suzuki, K. Sakamoto, D. Nakajima, *WIT Trans. Biomed. Health* **14**, 65 (2009).

Impact of various carbonization products of pyrolysis processing temperature conditions of woody biomass waste

Q. Wang, A. Pataer, T. Tohuti, S. Kashiwagi, S. Sakamoto, H. Kurogawa, K. Sugiyama, *Sekitan Kagaku Kaigi Happyo Ronbunshu* **46th**, 118 (2009).

Investigation of particle size of waste coal and agitation conditions on combustible matter recovery from waste coal by vegetable oil agglomeration

Q. Wang, N. Kashiwagi, P. Aparu, T. Taripu, K. Sugiyama, *Sekitan Kagaku Kaigi Happyo Ronbunshu* **46th**, 8 (2009).

Development of degradation process for VOC gases using mist containing titania particles

K. Sekiguchi, D. Noshiroya, K. Yamamoto, K. Sakamoto,

Eurozoru Kenkyu **24**, 192 (2009).

Reducing thermal conductivity of thermoelectric materials by using a narrow wire geometry

Y. Hasegawa, M. Murata, D. Nakamura, T. Komine, *J. Appl. Phys.* **106**, 063703/1 (2009).

Thermoelectric properties of bismuth micro/nanowire array elements pressured into a quartz template mold

Y. Hasegawa, M. Murata, D. Nakamura, T. Komine, T. Taguchi, S. Nakamura, *J. Electron. Mater.* **38**, 944 (2009).

Mobility estimation in micro-sized bismuth wire arrays

Y. Hasegawa, M. Murata, D. Nakamura, T. Komine, T. Taguchi, S. Nakamura, *J. Appl. Phys.* **105**, 103715/1 (2009).

Mean free path limitation of thermoelectric properties of bismuth nanowire

M. Murata, D. Nakamura, Y. Hasegawa, T. Komine, T. Taguchi, S. Nakamura, C. M. Jaworski, V. Jovovic, J. P. Heremans., *J. Appl. Phys.* **105**, 113706/1 (2009).

Thermoelectric properties of bismuth nanowires in a quartz template

M. Murata, D. Nakamura, Y. Hasegawa, T. Komine, T. Taguchi, S. Nakamura, V. Jovovic, J. P. Heremans, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 192104/1 (2009).

地圏科学研究センター

Resistance of cement mortars exposed to sulfate solutions cycling in wetting-drying condition.

Proceedings of the 4th International Conference on Construction Materials: Performance,

A. Thidar, C. Oguchi, *Innovations and Structural Implications*. 935, (2009).

The importance of cement type on the durability of mortars exposed to sodium sulfate attack.

A. Thidar, C. Oguchi, Proceedings of JSCE (Japan Society of Civil Engineering) Summer Symposium, 2009.

平成 21 年度活動状況報告

◆ 科学分析支援センターガイダンス

4/15(水)	4/24(金)	12/2追加開催	
180 名	121 名	47 名	参加者計 348 名

◆ 廃液処理および薬品管理システムガイダンス

4/13(月)	4/16(木)	
105 名	44 名	参加者計 149 名

◆ アイソトープ実験施設教育訓練

講演: 5/12(火)	5/15(金)	
45 名	88 名	参加者計 133 名
講話: 5/19(火)	5/22(金)	
25 名	24 名	参加者計 49 名

◆ 動物実験教育訓練

4/28(火)	
41 名	参加者計 41 名

◆ センター見学

4/10(金)	52 名
---------	------

◆ 廃液処理施設見学

4/7(火)	70 名
--------	------

◆ 定例セミナー

【第 7 回定例セミナー】「X 線回折による無機材料の解析と新規材料の探索」

12 月 10 日(木) 15:00～17:00 総合研究棟 1 階 シアター教室

・X線回折法を用いた酸化物イオン伝導材料の研究

講師: 神奈川大学教授 山村 博 氏

・新しい無機化合物の探索と結晶構造解析

講師: 山梨大学大学院教授 熊田 伸弘 氏

参加者計 46 名

◆ シングルセル PCR セミナー

10 月 7 日(水) 13:30～15:00

講師: ニッポンテクノクラスタ株式会社 鈴木 康弘 氏

参加者計 20 名

◆ 日立液体クロマトグラフ質量分析計セミナー

11 月 30 日(月) 10:00～12:00

講師: 株式会社日立ハイテクノロジーズ

参加者計 49 名

◆ サイエンス・パートナーシップ・プロジェクトの実施(全 8 回中の 2 回担当)

【第 4 回開催】実習「ヒト血液型決定遺伝子の遺伝子型判定」

9 月 26 日(土)～27 日(日)

理学部 3 号館 3 階学生実習室

参加者計 6 名

【第 6 回開催】講義「水の浄化と物質循環: 戸田ボートコースの水質改善」

10月18日(日)

放送大学埼玉学習センター

参加者計 10名

◆ 科学分析支援センター機関誌の発行

MaLS FORUM Vol.7(H22. 1)

◆ 実験動物慰霊式

10月13日(火)14:40～15:10 理学部2号館2階 第1会議室

参加者計 89名

◆ 科学分析支援センター会議

第1回 5月27日(水) 16:20～17:50

<報告事項>

1. 機器設備, 修理等
2. ガイダンス等の報告
3. 平成21年度 SPP(サイエンス・パートナーシップ・プロジェクト)
4. 依頼分析
5. 第35回国立大学法人動物実験施設協議会(5/22(金)滋賀)
6. 各分野・委員会等報告
7. 平成21年度概算要求による設備の導入
8. 4大学連携, 埼玉県産業技術総合センター(SAITEC)機器相互利用
9. 大学執行部の視察(4/20(月))
10. その他

<協議事項>

1. 平成21年度予算科学分析支援センター予算について
2. 平成21年度補正予算について
3. 平成22年度概算要求について
4. 蛍光X線装置の復活措置における自己負担について
5. 平成21年度補正予算について(追加申請)
6. その他

第2回 9月14日(月) 14:40～15:50

<報告事項>

1. 機器修理関係
2. 今年度導入装置(概算要求, 補正予算関係)
3. 導入装置に付帯する工事
4. 定期監査(6/9(火))
5. 教育研究高度化支援プロジェクト
6. 依頼分析報告
7. センター系全国会議報告
8. 文部科学省研究振興局学術機関課長のセンター見学(6/19(金))

<協議事項>

1. 平成20年度予算科学分析支援センター決算
2. 今後の更新・新規導入装置について

第3回 12月11日(金) 16:20～18:00

<報告事項>

1. 機器修理関係

2. 今年度の機器導入状況および平成 23 年度以降の概算要求について
3. センターガイダンス（追加分 12/2(水)開催 47 名）
4. 学外からの依頼分析のパンフレット
5. 第 13 回国立大学法人機器・分析センター会議（10/30(金)）
6. 第 25 回全国大学等遺伝子研究支援施設連絡協議会総会（11/20(金)）
7. セミナー開催（シングルセル PCR 10/7(水) 22 名）
8. 実験動物慰霊式(10/13(火) 89 名)
9. 定例セミナー開催
 (X 線回折による無機材料化合物の解析と新規材料の探索 12/10(木) 46 名)
10. セミナー開催（液体クロマトグラフ質量分析計 11/30(月) 49 名)
11. 大学等環境安全協議会総会（11/12(木), 13(金)）
12. 平成 21 年度運営費交付金執行状況
13. 文部科学省研究振興局長のセンター見学（9/25(金)）

<協議事項>

1. 科学分析支援センターの英語名称
2. 液体窒素の採取の仕方に関する依頼
3. その他

◆ 放射線障害防止委員会

第 1 回 2 月 3 日(水) 15:00～

<報告事項>

1. 平成 21 年度上期・下期 核燃料物質管理報告書について
2. 平成 21 年度放射線教育訓練実施報告について
3. 平成 21 年度特別健康診断実施報告について
4. その他

<協議事項>

1. 管理下でない放射性同位元素等に関する一斉点検の実施について

◆ 第 13 回 国立大学法人機器・分析センター会議 出席

10 月 30 日(金) 神戸大学 百年記念館

参加者 円谷 陽一 センター長

藤原 隆司 准教授 計 2 名

◆ 第 25 回 全国大学等遺伝子研究支援施設連絡協議会総会 出席

11 月 20 日(金) 信州大学 上田キャンパス

参加者 畠山 晋 講師 計 1 名

◆ 第 35 回 国立大学法人動物実験施設協議会総会 出席

5 月 21 日(木)～22 日(金) 琵琶湖ホテル

参加者 畠山 晋 講師 計 1 名

◆ 第 25 回 大学等環境安全協議会 技術分科会・見学会 出席

7 月 30 日(木)～31 日(金) 長崎ブリックホール国際会議場, ハウステンボス(環境設備見学)

参加者 中村 市郎 助教 計 1 名

◆ 第 27 回 大学等環境安全協議会 総会・研修会 出席

11 月 12 日(木)～13 日(金) 東京大学 本郷キャンパス

参加者 三田 和義 技師 計 1 名

各機種講習会

H22.3月末日現在

機器名	所属	指導者	受講区分		総計
			学生	教職員	
核磁気共鳴装置 AVANCE300	基礎化学科	斎藤雅一	6		126
		長谷川登志夫	8		
		佐藤大	2		
		中田憲男	15		
	応用化学科	廣瀬卓司	6	7	
		黒川秀樹	2		
		木下英典	25	2	
		小玉康一	15	1	
		長島佐代子	4		
		設楽浩明	4		
	機能材料工学科 科学分析支援センター	松岡浩司	1		
		藤原隆司	17	2	
		安武幹雄	2		
	その他			14	
核磁気共鳴装置 AVANCE500	基礎化学科	斎藤雅一	6		134
		長谷川登志夫	8		
		中田憲男	18		
		廣瀬卓司	6		
	応用化学科	木下英典	25	4	
		小玉康一	15	2	
		長島佐代子	4		
		設楽浩明	4		
	機能材料工学科 科学分析支援センター	石丸雄大		3	
		松岡浩司	2		
		藤原隆司	18	3	
	Bruker	安武幹雄	2	6	
				8	
核磁気共鳴装置 AVANCE500T	科学分析支援センター	安武幹雄		2	2
核磁気共鳴装置 DRX400	基礎化学科	石井昭彦	4		31
		斎藤雅一	3		
		長谷川登志夫	2		
		中田憲男	4		
	応用化学科	設楽浩明	3	5	
		小山哲夫	1		
	機能材料工学科 科学分析支援センター	藤原隆司	5	2	
		安武幹雄	1	1	

核磁気共鳴装置 AC300P	基礎化学科 応用化学科	斎藤雅一 長谷川登志夫 杉原儀昭 佐藤大 中田憲男 廣瀬卓司 太刀川達也	2 3 2 3 4 9	1	24
核磁気共鳴装置 DPX400	基礎化学科 応用化学科 科学分析支援センター	斎藤雅一 廣瀬卓司 小玉康一 杉山孝雄 設楽浩明 安武幹雄	3 5 10 1 3 24		47
核磁気共鳴装置 DPX200	基礎化学科 応用化学科 科学分析支援センター	斎藤雅一 長谷川登志夫 杉原儀昭 中田憲男 廣瀬卓司 太刀川達也 長島佐代子 藤原隆司 安武幹雄	2 4 2 4 9 12 1 5 7	1	47
高分解能磁場型質量 分析装置 JMS700AM	基礎化学科 応用化学科	斎藤雅一 設楽浩明	1 1		2
液体クロマト質量分析 装置 LC-MS(Mariner)	応用化学科 科学分析支援センター	設楽浩明 藤原隆司	9 1		10
赤 外 / ラ マ ン 分 光 光 度 計 SYSTEM 2000R	基礎化学科 科学分析支援センター	坂本章 中村市郎	3 2	2	7
ICP 発光分析装置	科学分析支援センター	三田和義	12		12
電子常磁性共鳴装置 EPR(EMX6/1)	基礎化学科	斎藤雅一	1		1
蛍光 X 線分析装置 PW2400	応用化学科 科学分析支援センター	黒川秀樹 徳永誠	3 1		4
粉末 X 線回折装置 UltimaIII	応用化学科 機能材料工学科 科学分析支援センター	黒川秀樹 本多善太郎 柿崎浩一 徳永誠	3 5 8 14	2	32
高出力粉末 X 線回折装置(縦 型) XRD (MACS MXP18VA)	応用化学科	柳瀬郁夫	2		2
高出力粉末 X 線回折装置(横 型) XRD (MACS MXP18A)	科学分析支援センター	徳永誠	2		2

走査型電子顕微鏡 S-2400	機能材料工学科 科学分析支援センター	柿崎浩一 後閑伸彦 徳永誠	4 1 19	1	25
高分解能走査型電子 顕微鏡 S-4100	科学分析支援センター	徳永誠		3	3
透過型電子顕微鏡 (120kV) TEM(HITACHI H-7500)	生体制御学科	井上金治	1		1
走査型プローブ顕微鏡 SPM (VEECO NanoScopeIII)	機能材料工学科	後閑伸彦	1	1	2
共焦点レーザー顕微鏡 CLSM (OLYMPUS FV1000-D)	生体制御学科 科学分析支援センター OLYMPUS	足立明人 畠山晋	1 1 2	5	9
複合表面分析装置 ESCA	機能材料工学科	斉藤由明		1	1
複合形熱分析	基礎化学科 応用化学科 科学分析支援センター	ヴィレヌーブ真澄美 柳瀬郁夫 安武幹雄 徳永誠	3 2 6 1	1 1 1 2	17
超音波顕微鏡 SAM (HITACHI HSAM220)	機械工学科	荒居善雄 川田良暁	2 1		3
総計			466	78	544

《センターより》

埼玉大学総合研究機構科学分析支援センター会議委員名簿

平成 22 年 4 月 1 日現在

氏 名	所 属 等	任 期	備 考
石 井 昭 彦	セ ン タ ー 長		基礎化学 4298
金 子 康 子	教 育 学 部 教 授	平成 24 年 3 月 31 日	理科教育 3794
片 野 進	理工学研究科 教 授	平成 24 年 3 月 31 日	物 理 4255
弥 益 恭	理工学研究科 教 授	平成 24 年 3 月 31 日	生体制御 4349
朝 井 計	理工学研究科 准教授	平成 24 年 3 月 31 日	分子生物 5661
若 狭 雅 信	理工学研究科 教 授	平成 24 年 3 月 31 日	基礎化学 4286
三 浦 勝 清	理工学研究科 教 授	平成 24 年 3 月 31 日	応用化学 4587
本 多 善太郎	理工学研究科 准教授	平成 24 年 3 月 31 日	機能材料 4616
荒 居 善 雄	理工学研究科 教 授	平成 24 年 3 月 31 日	機械工学 4446
吉 田 紀 彦	情報メディア基盤センター 教 授	平成 24 年 3 月 31 日	情報メディア基盤センター 5160
藤 原 隆 司	セ ン タ ー 准教授		基礎化学 4304
畠 山 晋	セ ン タ ー 講 師		生体制御 4346
是 枝 晋	セ ン タ ー 講 師		分子生物 4313
安 武 幹 雄	セ ン タ ー 講 師		分析支援 5101
中 村 市 郎	セ ン タ ー 助 教		物 理 4251 オブザーバー

《センターより》

平成 21 年度機器等利用実績

平成 21 年度(2009 年 4 月～2010 年 3 月) 核磁気共鳴装置 AVANCE300 使用実績

3F NMR室			4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月	総計
理学部	基礎化学	使用回数								50	212	145	178	86	671
		使用時間								30:30	83:30	50:20	58:00	46:10	268:30
工学部	応用化学	使用回数								44	258	216	160	115	793
		使用時間								21:35	119:30	92:20	67:45	57:40	358:50
	機能材料	使用回数									3	1			4
		使用時間									1:00	0:30			1:30
分析支援センター		使用回数								2	21	39	18	6	86
		使用時間								1:00	9:20	163:35	106:20	44:30	324:45
合計	使用回数									96	494	401	356	207	1554
	使用時間									53:05	213:20	306:45	232:05	148:20	953:35
稼働日数										5	19	17	19	23	83
使用人数										49	84	60	52	54	96

平成 21 年度(2009 年 4 月～2010 年 3 月) 核磁気共鳴装置 AVANCE500 使用実績

3F 質量分析室			4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月	総計
理学部	基礎化学	使用回数								142	229	207	200	130	908
		使用時間								253:00	221:15	117:45	139:25	124:20	855:45
工学部	応用化学	使用回数								114	157	142	81	111	605
		使用時間								63:10	75:10	63:55	42:30	48:50	293:35
	機能材料	使用回数								9	6		3	6	24
		使用時間								6:30	16:35		2:30	2:05	27:40
分析支援センター		使用回数								4	8	30	16	7	65
		使用時間								2:15	3:50	188:00	151:30	29:00	374:35
合計	使用回数									269	400	379	300	254	1602
	使用時間									324:55	316:50	369:40	335:55	204:15	1551:35
稼働日数										19	21	21	22	22	105
使用人数										77	81	75	67	56	113

平成 21 年度(2009 年 4 月～2010 年 3 月) 核磁気共鳴装置 AVANCE500T 使用実績

3F NMR室			4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月	総計
工学部	応用化学	使用回数												1	1
		使用時間												1:00	1:00
	機能材料	使用回数										1		1	2
		使用時間										0:10		0:30	0:40
分析支援センター		使用回数												3	3
		使用時間												6:20	6:20
合計		使用回数										1		5	6
		使用時間										0:10		7:50	8:00
稼働日数												1		5	6
使用人数												1		4	4

平成 21 年度(2009 年 4 月～2010 年 3 月) 核磁気共鳴装置 DPX400 使用実績

3F NMR室			4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月	総計
理学部	基礎化学	使用回数	101	115	148	106	66	131	144	10					821
		使用時間	111:10	126:25	160:05	110:50	60:55	123:05	294:20	17:20					1004:10
工学部	応用化学	使用回数	66	110	110	88	43	71	112	42					642
		使用時間	63:20	76:50	85:25	57:35	34:55	60:35	84:50	22:15					485:45
	機能材料	使用回数	15	10	22	18	12	9	16	2					104
		使用時間	26:35	34:45	49:55	40:15	9:10	7:00	23:05	0:45					191:30
分析支援センター		使用回数	9	6	11	2	4	4	11	7					54
		使用時間	29:55	2:15	53:55	1:25	15:15	1:50	5:45	3:30					113:50
合計		使用回数	191	241	291	214	125	215	283	61					1621
		使用時間	231:00	240:15	349:20	210:05	120:15	192:30	408:00	43:50					1795:15
		稼働日数	24	21	24	27	17	21	25	5					164
		使用人数	23	23	27	26	20	24	45	29					61

平成 21 年度(2009 年 4 月～2010 年 3 月) 核磁気共鳴装置 DRX400 使用実績

3F NMR室			4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月	総計
理学部	基礎化学	使用回数	30	42	58	39	30	62	64	88	110	144	125	109	901
		使用時間	50:40	108:20	166:35	63:05	73:15	112:35	107:25	75:40	86:15	75:05	77:50	67:10	1063:55
工学部	応用化学	使用回数	2	16	50	58	28	34	54	91	84	83	79	80	659
		使用時間	4:00	12:40	43:05	41:45	18:35	19:55	31:50	54:55	42:40	44:35	31:00	40:20	385:20
	機能材料	使用回数	10	10	30	34	14	17	35	42	41	35	31	21	320
		使用時間	4:45	12:45	23:05	26:40	14:40	24:45	102:00	65:05	173:30	22:40	21:00	14:40	505:35
分析支援センター		使用回数	11	14	18	8	8	13	7	18	13	9	11	6	136
		使用時間	35:35	8:10	12:45	108:15	107:10	20:10	5:55	12:35	8:55	140:45	17:00	17:35	494:50
合計		使用回数	53	82	156	139	80	126	160	239	248	271	246	216	2016
		使用時間	95:00	141:55	245:30	239:45	213:40	177:25	247:10	208:15	311:20	283:05	146:50	139:45	2449:40
		稼働日数	19	19	25	24	16	20	25	25	20	18	23	26	260
		使用人数	13	19	25	22	20	20	23	24	32	30	28	28	43

平成 21 年度(2009 年 4 月～2010 年 3 月) 核磁気共鳴装置 DPX200 使用実績

3F NMR室			4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月	総計
理学部	基礎化学	使用回数	134	152	162	105	73	109	154	37					926
		使用時間	78:25	92:45	123:45	126:55	88:50	175:30	131:00	17:55					835:05
工学部	応用化学	使用回数	145	231	316	164	120	214	197	36					1423
		使用時間	80:00	112:30	147:55	73:05	50:35	99:30	92:50	18:50					675:15
分析支援センター		使用回数	3	20	35	14	2	19	36	3					132
		使用時間	1:30	11:50	15:50	8:20	0:45	8:05	16:45	1:15					64:20
合計		使用回数	282	403	513	283	195	342	387	76					2481
		使用時間	159:55	217:05	287:30	208:20	140:10	283:05	240:35	38:00					1574:40
		稼働日数	21	18	23	22	14	19	19	3					139
		使用人数	55	67	66	57	38	55	69	42					102

平成 21 年度(2009 年 4 月～2010 年 3 月) 核磁気共鳴装置 AC300P 使用実績

3F 質量分析室			4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月	総計
理学部	基礎化学	使用回数	157	194	292	140	112	282	271						1448
		使用時間	62:00	83:00	101:20	52:15	45:00	97:30	92:30						533:35
工学部	応用化学	使用回数	71	129	206	155	82	112	155						910
		使用時間	31:40	54:10	86:20	65:15	35:10	46:25	56:35						375:35
分析支援センター		使用回数				1	1								2
		使用時間				0:30	0:30								1:00
合計		使用回数	228	323	498	296	195	394	426						2360
		使用時間	93:40	137:10	187:40	118:00	80:40	143:55	149:05						910:10
稼働日数			20	18	22	23	16	19	19						137
使用人数			37	42	43	35	39	38	44						58

平成 21 年度(2009 年 4 月～2010 年 3 月) 電子スピン共鳴装置 EMX6/1 使用実績

4F X線実験室			4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月	総計
理学部	基礎化学	使用回数		1		3					3	1	2	2	12
		使用時間		3:00		15:30					9:30	7:00	1:30	1:00	37:30
工学部	機能材料	使用回数	1			1					1	1			4
		使用時間	1:00			1:00					2:00	2:00			6:00
合計		使用回数	1	1		4					4	2	2	2	16
		使用時間	1:00	3:00		16:30					11:30	9:00	1:30	1:00	43:30
		稼働日数	1	1		4					4	2	2	1	15
		使用人数	1	1		2					3	2	2	2	6

平成 21 年度(2009 年 4 月～2010 年 3 月) 常磁性共鳴分光分析装置 ELEXSYS580 使用実績

4F X線実験室			4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月	総計
理学部	基礎化学	使用回数				1		1			1		2	3	8
		使用時間				3:00		6:00			4:00		5:00	3:30	21:30
合計		使用回数				1		1			1		2	3	8
		使用時間				3:00		6:00			4:00		5:00	3:30	21:30
		稼働日数				1		1			1		2	3	8
		使用人数				1		1			1		1	1	2

平成 21 年度(2009 年 4 月～2010 年 3 月) 四重極 GC 質量分析装置 AutoMS 使用実績

3F 質量分析室		4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月	総計
分析支援センター	使用回数	6	4	5	5	3	3	3	10	5	5	3	2	54
	使用時間	26:00	25:00	36:00	37:00	17:00	20:00	24:00	59:00	23:30	29:00	7:00	7:00	310:30
合計	使用回数	6	4	5	5	3	3	3	10	5	5	3	2	54
	使用時間	26:00	25:00	36:00	37:00	17:00	20:00	24:00	59:00	23:30	29:00	7:00	7:00	310:30
稼働日数		4	4	5	4	3	3	3	9	5	4	3	2	49
使用人数		2	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2

平成 21 年度(2009 年 4 月～2010 年 3 月) 飛行時間型質量分析装置 AutoflexIII 使用実績

3F 質量分析室			4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月	総計
理学部	分子生物	使用回数			4				2	1	1			3	11
		使用時間			3:45				4:30	2:00	2:00			8:00	20:15
工学部	応用化学	使用回数			3				1	2		1			7
		使用時間			3:30				2:00	3:00		2:00			10:30
	機能材料	使用回数	15	13	19	16	16	16	17	12	17	16	19	8	184
		使用時間	10:00	5:45	11:40	12:10	10:40	8:35	7:10	6:30	11:35	9:10	13:55	4:05	111:15
分析支援センター		使用回数	6	7	16	3	7	6	5	1		6	5	5	67
		使用時間	9:10	7:20	30:10	10:30	13:30	11:00	5:00	1:00		14:45	5:50	6:55	115:10
合計		使用回数	21	20	42	19	23	22	25	16	18	23	24	16	269
		使用時間	19:10	13:05	49:05	22:40	24:10	19:35	18:40	12:30	13:35	25:55	19:45	19:00	257:10
		稼働日数	14	13	18	14	12	13	16	11	13	14	15	12	165
		使用人数	5	4	6	4	3	4	6	5	4	7	6	5	12

平成 21 年度(2009 年 4 月～2010 年 3 月) 高分解能磁場型質量分析装置 JMS-700 使用実績

3F 質量分析室			4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月	総計
理学部	基礎化学	使用回数	1		1			6	4	11	1		4	5	33
		使用時間	1:00		1:00			7:00	9:15	13:35	2:00		5:25	16:00	55:15
工学部	応用化学	使用回数	1	8	7	5	1	7	12	8	9	13	7	5	83
		使用時間	3:00	24:30	26:40	13:45	4:00	15:20	38:30	22:10	28:30	34:50	14:20	14:35	240:10
	機能材料	使用回数		7	8	5	3	2	2	2	2	8	3	4	46
		使用時間		10:45	19:25	8:30	6:00	3:00	8:30	3:30	5:30	8:15	1:50	2:20	77:35
分析支援センター		使用回数		2	1	1		2	2	1		5	1		15
		使用時間		3:00	1:00	1:00		5:00	2:45	3:00		9:25	1:10		26:20
合計	使用回数		2	17	17	11	4	17	20	22	12	26	15	14	177
	使用時間		4:00	38:15	48:05	23:15	10:00	30:20	59:00	42:15	36:00	52:30	22:45	32:55	399:20
稼働日数			2	12	13	10	4	12	15	10	10	12	11	9	120
使用人数			2	4	6	3	2	5	6	6	4	5	6	4	10

平成 21 年度(2009 年 4 月～2010 年 3 月) 液体クロマトグラフ質量分析装置 Mariner 使用実績

3F 質量分析室			4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月	総計
理学部	基礎化学	使用回数						1	3	1	3	2			10
		使用時間						2:00	4:30	2:00	6:00	5:00			19:30
工学部	応用化学	使用回数	14	21	39	35	13	14	23	25	34	15	19	12	264
		使用時間	40:00	54:15	70:35	69:50	24:00	29:00	42:35	63:10	63:35	35:50	29:25	14:25	536:40
分析支援センター		使用回数	2	4	2	4	3	7	5	10	7	11	4		59
		使用時間	4:00	6:15	0:55	3:55	3:35	11:20	7:15	13:55	7:30	15:30	9:15		83:25
合計		使用回数	16	25	41	39	16	22	31	36	44	28	23	12	333
		使用時間	44:00	60:30	71:30	73:45	27:35	42:20	54:20	79:05	77:05	56:20	38:40	14:25	639:35
		稼働日数	12	12	20	19	8	14	17	17	17	14	14	11	175
		使用人数	11	10	10	11	6	10	11	13	10	9	6	3	21

平成 21 年度(2009 年 4 月～2010 年 3 月) 複合表面分析装置 ESCA/AES 使用実績

4F X線実験室			4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月	総計
工学部	応用化学	使用回数						2		1					3
		使用時間						35:00		24:00					59:00
	機能材料	使用回数				5	1	4	3				2		15
		使用時間				76:00	2:00	118:00	34:00				37:10		267:10
	電気電子	使用回数							2				3		5
		使用時間							12:00				19:30		31:30
合計	使用回数					5	1	6	5	1			5		23
	使用時間					76:00	2:00	153:00	46:00	24:00			56:40		357:40
稼働日数						5	1	6	5	1			5		23
使用人数						2	1	2	2	1			2		4

平成 21 年度(2009 年 4 月～2010 年 3 月) 熱分析装置 使用実績

3F NMR室			4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月	総計	
理学部	基礎化学	使用回数	3	2	4					2			3		14	
		使用時間	17:00	7:45	26:30					9:00			24:30		84:45	
	生体制御	使用回数	2	1	1						2	3			9	
		使用時間	13:30	4:00	2:00						15:00	23:50			58:20	
工学部	応用化学	使用回数	7	15	12		1	4	15	16	6	13	16	3	108	
		使用時間	39:20	75:00	63:15		3:00	23:00	63:30	76:10	30:00	86:10	77:30	5:00	541:55	
	機能材料	使用回数							2						2	
		使用時間							4:00						4:00	
	地研科学	使用回数													5	5
		使用時間													18:00	18:00
分析支援センター	使用回数	1	1	1					2	7	3	3	7		25	
	使用時間	8:00	5:00	6:00					3:00	29:45	12:00	19:00	39:00		121:45	
合計	使用回数	13	19	18		1	4	19	25	11	19	26	8		163	
	使用時間	77:50	91:45	97:45		3:00	23:00	70:30	114:55	57:00	129:00	141:00	23:00		828:45	
稼働日数		11	12	14		1	4	12	16	8	15	17	8		118	
使用人数		6	10	10		1	2	7	7	5	8	10	4		23	

平成 21 年度(2009 年 4 月～2010 年 3 月) 走査型プローブ顕微鏡 AFM/SPM 使用実績

4F 試料調整室			4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月	総計
工学部	応用化学	使用回数										1	1		2
		使用時間										6:00	3:30		9:30
	電気電子	使用回数	2	2	1	1					2	2	1		11
		使用時間	3:10	6:30	3:00	2:00					4:30	4:00	2:00		25:10
分析支援センター		使用回数		1								1			2
		使用時間		4:00								4:00			8:00
合計		使用回数	2	3	1	1					2	4	2		15
		使用時間	3:10	10:30	3:00	2:00					4:30	14:00	5:30		42:40
		稼働日数	2	2	1	1					1	3	2		12
		使用人数	2	2	1	1					1	3	2		4

平成 21 年度(2009 年 4 月～2010 年 3 月) 高分解能走査型電子顕微鏡 S-4100 使用実績

3F 分析電子顕微鏡室			4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月	総計
理学部	基礎化学	使用回数					4	1	4						9
		使用時間					10:00	3:00	12:00						25:00
工学部	応用化学	使用回数		2	4	2	1	4	1	1	11	6	11		43
		使用時間		5:30	17:30	5:00	2:00	13:00	3:00	4:00	29:30	20:00	36:15		135:45
	環境共生	使用回数		2				1	3	1	1	1	3		12
		使用時間		3:00				5:00	7:00	1:00	2:00	2:00	9:00		29:00
	機能材料	使用回数	8	7	6	8	5	5	11	12	9	6	3	3	83
		使用時間	11:00	13:40	14:20	15:20	8:50	15:00	32:00	27:00	24:50	22:30	5:00	9:00	198:30
	電気電子	使用回数	1		4	4	2		1	2	7	3	2	1	27
		使用時間	2:00		8:30	5:30	3:00		2:00	3:00	14:20	6:30	3:00	0:50	48:40
分析支援センター	使用回数	1		4	3	7				1	1				17
	使用時間	2:00		15:00	13:15	34:00				2:00	3:00				69:15
合計	使用回数	10	11	18	17	19	11	20	17	29	16	19	4	191	
	使用時間	15:00	22:10	55:20	39:05	57:50	36:00	56:00	37:00	73:40	51:00	53:15	9:50	506:10	
	稼働日数		9	8	13	13	14	9	18	13	13	10	14	3	137
	使用人数		4	5	7	7	6	6	6	7	8	7	10	3	17

平成 21 年度(2009 年 4 月～2010 年 3 月) 走査型電子顕微鏡 S-2400 使用実績

3F 分析電子顕微鏡室			4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月	総計
理学部	物理	使用回数									1	1			2
		使用時間									6:00	6:00			12:00
工学部	応用化学	使用回数		1	1	4	3	6	3	4	2	1	2	1	28
		使用時間		3:00	3:00	12:25	11:05	22:40	10:30	14:00	4:30	2:00	8:30	5:00	96:40
	環境共生	使用回数	1		2				1	4	1	3	3	3	18
		使用時間	4:00		3:00				2:30	8:15	2:00	10:30	6:00	6:00	42:15
	機械工学	使用回数						1	2	2	2	5	1		13
		使用時間						3:00	7:00	8:00	10:00	20:20	4:00		52:20
	機能材料	使用回数		2	3	6	3	6	3	14	17	11	10	10	85
		使用時間		7:00	8:00	21:30	13:00	12:30	8:00	39:50	54:35	33:15	28:25	43:05	269:10
	電気電子	使用回数	1		3	4	7		10	4	3	8	2	2	44
		使用時間	2:00		5:00	5:15	23:40		33:00	10:45	8:20	20:10	7:00	4:00	119:10
分析支援センター		使用回数	1	2	4	4	6	1							18
		使用時間	2:00	10:00	13:00	20:00	32:00	10:00							87:00
合計	使用回数	3	5	13	18	19	14	19	28	26	29	18	16	208	
	使用時間	8:00	20:00	32:00	59:10	79:45	48:10	61:00	80:50	85:25	92:15	53:55	58:05	678:35	
	稼働日数	3	5	10	13	12	13	13	14	12	16	12	11	134	
	使用人数	3	3	7	11	8	7	10	12	12	16	9	8	29	

平成 21 年度(2009 年 4 月～2010 年 3 月) 共焦点レーザー顕微鏡 FV1000-D 使用実績

4F 共焦点レーザー顕微鏡室			4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月	総計
理学部	生体制御	使用回数										9	12	2	23
		使用時間										28:30	31:00	4:00	63:30
分析支援センター		使用回数											3	1	4
		使用時間											5:00	1:40	6:40
合計		使用回数										9	15	3	27
		使用時間										28:30	36:00	5:40	70:10
		稼働日数										9	12	3	24
		使用人数										1	2	2	3

平成 21 年度(2009 年 4 月～2010 年 3 月) 誘導結合プラズマ発光分析装置 OPTIMA 5300DV 使用実績

4F 試料調整室			4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月	総計	
工学部	応用化学	使用回数		2	4	4	4	3	3	5	6	6	4	6	47	
		使用時間		3:15	12:30	12:00	8:00	7:20	10:00	16:15	19:15	21:30	11:10	19:30	140:45	
	環境共生	使用回数						1	1			1	1	1	5	
		使用時間						5:00	5:30			8:00	7:00	7:00	32:30	
	機能材料	使用回数							1			3	3	1		8
		使用時間							0:20			7:00	7:40	4:00		19:00
分析支援センター	使用回数	2	1	5	1	2	2	1	1	1	4	4	4	3	30	
	使用時間	8:00	5:00	13:00	2:40	7:00	7:30	3:30	3:30	11:00	15:30	14:35	7:40		98:55	
合計	使用回数	2	3	9	5	6	7	5	6	13	14	10	10	9	90	
	使用時間	8:00	8:15	25:30	14:40	15:00	20:10	19:00	19:45	37:15	52:40	36:45	34:10		291:10	
稼働日数		2	3	8	4	5	6	5	6	9	10	7	10		75	
使用人数		1	2	3	4	4	6	5	4	9	7	7	6		16	

平成 21 年度(2009 年 4 月～2010 年 3 月) 粉末X線回折装置 (水平型) Ultimalll 使用実績

4F X線実験室			4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月	総計
理学部	基礎化学	使用回数					3	1	2	6	3				15
		使用時間					6:00	2:00	2:50	6:30	2:30				19:50
工学部	応用化学	使用回数	2	12	26	16	4	15	23	17	27	12	6	3	163
		使用時間	2:00	17:30	37:50	16:10	6:30	17:25	27:10	24:55	31:05	16:20	6:30	4:00	207:25
	環境共生	使用回数							4	1		1			6
		使用時間							4:00	2:00		4:00			10:00
	機能材料	使用回数	19	24	35	45	29	23	84	38	84	58	36	15	490
		使用時間	24:20	33:10	47:00	71:30	63:00	42:30	122:30	51:15	160:50	96:25	57:05	24:55	794:30
	地圏科学	使用回数	1	6		2		1	1	2	5	1			20
		使用時間	1:55	11:45		5:00		2:00	2:00	4:00	3:00	11:00	2:00		42:40
	電気電子	使用回数	3	10	21	21	6	2	1	1	6	10	4		85
		使用時間	3:30	11:35	23:25	18:25	11:00	4:00	1:00	1:00	11:00	16:30	5:10		106:35
分析支援センター	使用回数			5	5	4	1	2	2	2	6	2	5	1	35
	使用時間			55:30	54:30	107:30	4:00	4:40	95:00	72:30	143:00	48:30	49:50	0:30	635:30
合計	使用回数		25	57	87	88	43	44	117	66	128	88	52	19	814
	使用時間		31:45	129:30	162:45	218:35	90:30	72:35	254:30	162:10	351:25	192:45	120:35	29:25	1816:30
稼働日数			15	19	22	24	15	16	20	10	18	17	11	12	199
使用人数			8	24	32	30	22	26	30	32	42	36	19	13	72

平成 21 年度(2009 年 4 月～2010 年 3 月) 蛍光X線分析装置 PW2400 使用実績

4F X線実験室			4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月	総計
理学部	基礎化学	使用回数								4					4
		使用時間								6:05					6:05
工学部	応用化学	使用回数	1	8	12	13	1	4	11	15	10				75
		使用時間	1:00	12:00	20:20	18:45	1:00	5:00	13:30	18:25	12:00				102:00
	地圏科学	使用回数			2	1	1	1		1					6
		使用時間			5:00	8:00	8:00	5:00		6:00					32:00
	電気電子	使用回数		3	1			2		2					8
		使用時間		6:00	3:00			2:15		4:00					15:15
分析支援センター	使用回数	1				1				2			1	1	6
	使用時間	4:00				3:00				2:00			3:00	4:00	16:00
合計	使用回数	2	11	15	15	2	7	11	24	24	10		1	1	99
	使用時間	5:00	18:00	28:20	29:45	9:00	12:15	13:30	36:30	12:00			3:00	4:00	171:20
稼働日数			2	9	9	9	2	6	10	14	4		1	1	67
使用人数			2	2	6	6	2	5	4	8	4		1	1	11

平成 21 年度(2009 年 4 月～2010 年 3 月) 高出力縦型粉末X線回折装置 MXP18VA 使用実績

4F X線実験室			4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月	総計
工学部	応用化学	使用回数		1	5	12	11	5	15	6	5	14	2	1	77
		使用時間		14:00	64:00	107:10	61:00	38:00	157:45	80:00	56:00	114:00	30:00	19:00	740:55
合計	使用回数		1	5	12	11	5	15	6	5	14	2	1	77	
	使用時間		14:00	64:00	107:10	61:00	38:00	157:45	80:00	56:00	114:00	30:00	19:00	740:55	
稼働日数			1	5	11	10	5	10	6	4	11	2	1	66	
使用人数			1	1	2	3	2	3	2	2	2	1	1		

平成 21 年度(2009 年 4 月～2010 年 3 月) 高出力横型粉末X線回折装置 MXP18A 使用実績

4F X線実験室			4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月	総計
工学部	機能材料	使用回数							6	16	2	2	2		28
		使用時間							12:00	32:00	4:00	4:00	4:00		56:00
分析支援センター	使用回数				1										1
	使用時間				2:00										2:00
合計	使用回数				1				6	16	2	2	2		29
	使用時間				2:00				12:00	32:00	4:00	4:00	4:00		58:00
稼働日数					1				6	11	1	2	2		23
使用人数					1				2	3	1	1	1		4

平成 21 年度(2009 年 4 月～2010 年 3 月) CCD 型単結晶構造解析装置 SMART APEX 使用実績

4F X線実験室			4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月	総計
理学部	基礎化学	使用回数	3	9	10	8	6	10	11	6	3	12	13	1	92
		使用時間	6:25	91:00	180:35	67:00	58:30	67:25	109:30	50:15	41:55	71:35	164:25	13:30	922:05
	物理	使用回数					1	2			1				4
工学部	応用化学	使用時間					10:00	12:30			28:00				50:30
		使用回数	6	1	5	2	1	3	7	6	2	1			34
	使用時間	43:40	13:30	44:50	61:30	13:00	19:00	78:00	88:10	16:30	13:00				391:10
分析支援センター	使用回数	3	2	4	7	4	4	5	5		5	3			42
	使用時間	66:45	56:00	97:20	83:20	93:00	179:00	206:00	112:30		60:20	31:50			986:05
合計	使用回数	12	12	19	17	12	19	23	17	6	18	16		1	172
	使用時間	116:50	160:30	322:45	211:50	174:30	277:55	393:30	250:55	86:25	144:55	196:15	13:30		2349:50
稼働日数			10	10	15	13	10	15	16	15	6	14	14	1	139
使用人数			3	5	6	5	6	7	5	5	4	5	5	1	10

平成 21 年度(2009 年 4 月～2010 年 3 月) 高輝度 CCD 型単結晶構造解析装置 SMART APEX II 使用実績

4F X線実験室			4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月	総計
理学部	基礎化学	使用回数											6		6
		使用時間											20:15		20:15
分析支援センター		使用回数										12	6	3	21
		使用時間										594:00	216:00	528:00	1338:00
合計		使用回数										12	12	3	27
		使用時間										594:00	236:15	528:00	1358:15
稼働日数												4	3	1	8
使用人数												1	2	1	2

平成 21 年度(2009 年 4 月～2010 年 3 月) 赤外／ラマン分光光度計 System 2000R 使用実績

4F 分光室			4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月	総計
工学部	応用化学	使用回数								1	6	4			11
		使用時間								1:30	8:30	4:50			14:50
分析支援センター		使用回数				1					2	1			4
		使用時間				2:00					4:00	3:00			9:00
合計		使用回数				1				1	8	5			15
		使用時間				2:00				1:30	12:30	7:50			23:50
稼働日数						1				1	6	4			12
使用人数						1				1	2	2			3

平成 21 年度(2009 年 4 月～2010 年 3 月) 赤外分光光度計 System 2000 使用実績

4F 分光室			4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月	総計
理学部	基礎化学	使用回数	4	8	12	5	1	5	7	5	9				56
		使用時間	2:50	11:55	12:50	4:00	0:25	3:30	4:00	2:50	4:10				46:30
合計		使用回数	4	8	12	5	1	5	7	5	9				56
		使用時間	2:50	11:55	12:50	4:00	0:25	3:30	4:00	2:50	4:10				46:30
		稼働日数	4	6	9	4	1	3	5	3	9				44
		使用人数	2	4	7	5	1	3	5	3	3				16

平成 21 年度(2009 年 4 月～2010 年 3 月) 超音波顕微鏡 HSAM220 使用実績

4F 試料調整室			4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月	総計
工学部	機械工学	使用回数	1	20	40	29	24	23	28	3	15	29	24	18	254
		使用時間	3:00	58:30	156:40	103:15	79:00	83:30	89:30	11:00	52:00	107:00	89:00	75:00	907:25
分析支援センター		使用回数		3											3
		使用時間		5:00											5:00
合計		使用回数	1	23	40	29	24	23	28	3	15	29	24	18	257
		使用時間	3:00	63:30	156:40	103:15	79:00	83:30	89:30	11:00	52:00	107:00	89:00	75:00	912:25
	稼働日数		1	12	20	13	14	13	14	2	8	15	12	11	135
	使用人数		1	4	3	3	1	1	2	1	1	1	1	1	5

平成 21 年度アイソトープ実験施設利用実績

利用状況

月	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月	総計
入室回数	98	157	155	200	69	94	169	54	71	60	30	25	1182
時間	65:15:00	90:01:00	130:30:00	124:52:00	138:24:00	60:33:00	141:02:00	128:44:00	162:53:00	200:24:00	85:49:00	19:25:00	1347:52:00

核種別使用量 (単位:kBq)

	³ H	¹⁴ C	³² P	³³ P	³⁵ S
年度当初保管数量	233576	96919.9	6250	19520	70000
購入数量	194250	113220	9250		222000
使用数量	66600	115749.1	15500		222000
年度末保管数量	361226	94390.8	0	19520	70000

平成 21 年度動物飼育室利用実績

利用実績

	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月	計
一般飼育室	423	404	420	381	292	303	489	477	460	377	504	681	5211
SPF飼育室	71	61	66	80	61	64	77	84	97	82	70	85	898

使用数

哺乳類	マウス		4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月	計
		C57BL/6J	21	12	39	20	21	14	17	18	45	26	4	7	244
		C57BL/6N	83	36	31	9	112	79	70	111	41	97	51	117	837
		ddY	0	0	2	11	6	39	23	14	51	73	17	25	261
		ICR	0	0	2	91	0	42	15	0	0	0	0	0	150
		grt	93	54	149	119	54	115	47	50	89	151	69	83	1073
		tfm	52	79	46	28	49	40	33	27	46	33	66	47	546
		その他	0	0	0	1	6	0	0	9	6	0	0	0	22
	小計	249	181	269	279	248	329	205	229	278	380	207	279	3133	
	ラット	Jla : Wistar	69	38	25	45	102	122	66	51	174	40	68	58	858
		Crj : Wistar	0	12	6	1	2	4	7	1	18	21	20	12	104
		Fisher 344	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		Long-Evans	0	0	3	2	2	4	0	3	0	9	6	3	32
		LEW/Sea	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		その他	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		小計	69	50	34	48	106	130	73	55	192	70	94	73	994
	その他	トガリネズミ	31	33	80	45	23	17	52	49	55	53	49	30	517
小計		31	33	80	45	23	17	52	49	55	53	49	30	517	