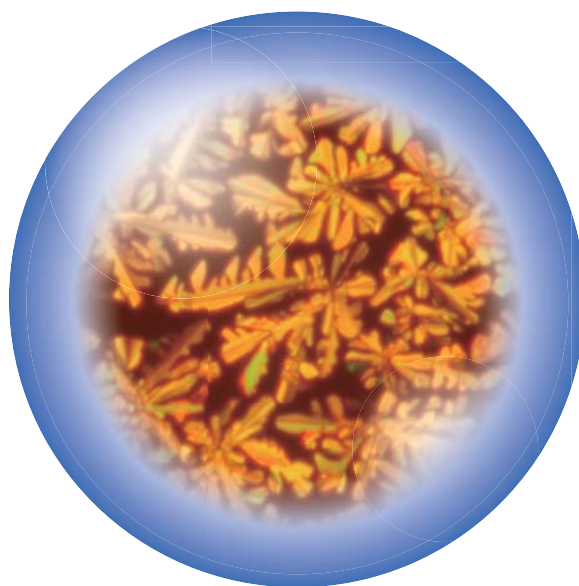
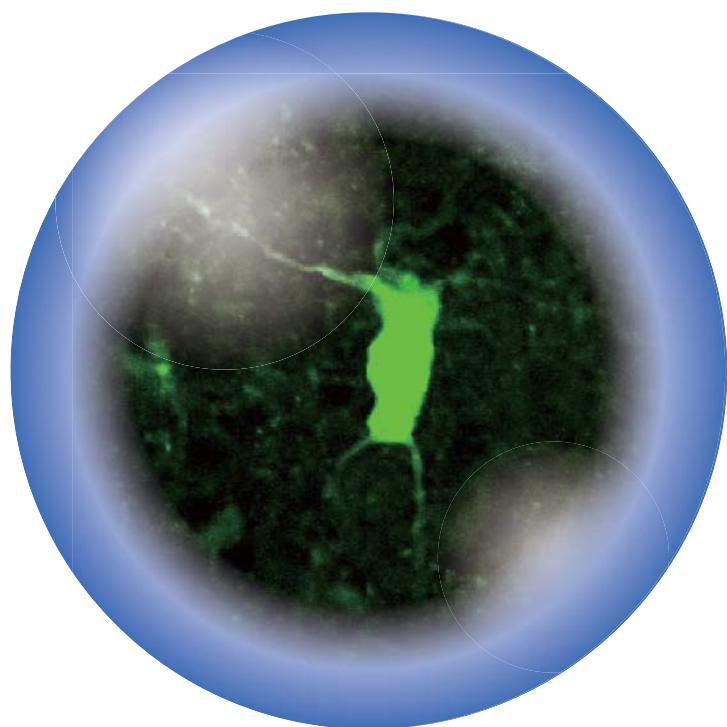


CACS FORUM

Comprehensive Analysis Center for Science, Saitama University



No. 3 2012
CODEN: CFAOBY

目 次

《巻 頭 言》

科学分析支援センターのミッション	研究機構長 山口 宏樹	1
------------------	-------------	---

《マイレビュー》

ブタジエン合成のための 白金系脱水素触媒の開発	理工学研究科物質科学部門 三浦 弘	2
----------------------------	-------------------	---

土壌水分ヒステリシスが ガス・熱輸送係数に及ぼす影響	理工学研究科環境科学・社会基盤部門 濱本 昌一郎 川本 健 小松 登志子	6
-------------------------------	--	---

大腸菌主要膜酸性リン脂質の生理機能	理工学研究科生命科学部門 松本 幸次	12
-------------------	--------------------	----

真空中絶縁破壊現象と電極表面状態 — <i>In situ</i> 電極表面分析・真空中絶縁破壊試験 —	理工学研究科 小林 信一	22
---	--------------	----

《若手研究者の紹介》

ハライドクラスター錯体を触媒とする 新規反応開発	理工学研究科物質科学部門 長島 佐代子 千原 貞次	30
-----------------------------	------------------------------	----

《forum in FORUM》

「高感度化核磁気共鳴 分子構造解析システム」の復旧	科学分析支援センター 藤原 隆司	34
------------------------------	------------------	----

《セミナー》

半導体シーケンサ Ion Torrent セミナー	科学分析支援センター 畠山 晋	37
---------------------------	-----------------	----

埼玉大学研究紹介フェア ～「まるごと、埼玉大学の日」～	科学分析支援センター 畠山 晋	38
--------------------------------	-----------------	----

《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 三田 和義 道村 真司	39
-----------	---------------------------	----

平成 23 年度動物慰霊式	科学分析支援センター 畠山 晋	44
---------------	-----------------	----

平成 23 年度機器等使用研究業績		45
-------------------	--	----

平成 23 年度活動状況報告		56
----------------	--	----

センター会議委員名簿		64
------------	--	----

平成 23 年度機器等利用実績		65
-----------------	--	----

編集後記

表紙の写真の説明

右上 試 料 マウス脳神経細胞内においてエストロゲン受容体プロモーターによって
発現した GFP タンパク質

測定機器 共焦点レーザー顕微鏡 FV1000-D

理工学研究科博士前期課程在籍 柳沢美歩氏 提供

左上 測定機器 核磁気共鳴装置

右下 試 料 液晶化合物の光学組織

科学分析支援センター 講師 安武幹雄氏 提供

科学分析支援センターのミッション

研究機構長 山口宏樹

埼玉大学は2012年4月、若干の改組を行って、教育、研究、社会連携、国際展開をより一層推進する体制を強化しました。研究に関連しては、埼玉大学における研究戦略の企画、推進、そして研究支援を行うことを目的として研究機構を再スタートさせています。研究機構内に研究企画室と産学官連携企画室を置いて企画組織を明確にした上で、研究企画室の下に研究推進拠点としての脳科学融合研究センター、環境科学研究センター、アンビエント・モビリティ・インターフェイス研究センターを、産学官連携企画室の下に連携推進拠点としてのオープン・イノベーションセンターを置き、さらに研究を支援する組織として総合技術支援センターとともに科学分析支援センターを位置付けました。

一方、文部科学省は2012年6月、社会の変革のエンジンとなる大学づくりを目指した「大学改革実行プラン」(http://www.mext.go.jp/b_menu/houdou/24/06/1321798.htm)を公表し、激しく変化する社会における大学の機能の再構築のために、一つに「研究力強化：世界的な研究成果とイノベーションの創出」を掲げています。具体的には、研究力の進展が期待できる大学に対し、エビデンスに基づき、リサーチ・ユニバーシティとしての研究力を強化する取組が支援されるというものです。

また、大学改革実行プランの中では国立大学改革のロードマップが示され、2012年度には教員養成、医学、工学のミッションの再定義、2013年度には全学部および大学のミッションの再定義を行って、大学・学部の設置目的を明確化し、公的機関としての存在意義を「見える化」とされています。

このような状況にあって、埼玉大学は、大学の現状と課題を全学で共有し、行動することが重要であるとして「埼玉大学機能強化プラン 2012-2013」をまとめました。その中で、私の担当する研究戦略の基本的な方向性については、「リサーチ・ユニバーシティとして、埼玉大学構成員の個人的研究を奨励して引き上げつつ、組織として融合研究を積極的に企画・展開して、その研究活動および研究成果を発信する」としています。埼玉大学のミッションの一つとして研究を前面に出し、リサーチ・ユニバーシティとして研究力強化を目指すことを宣言したことになりますが、リサーチ・ユニバーシティとしての認知はエビデンスに基づくとされますので、相当の努力が余儀なくされることを覚悟しなくてはなりません。そのエビデンスには研究論文総数や引用論文数なども含まれますが、文部科学省・科学技術政策研究所が2012年8月に公表した「研究論文に着目した日本の大学ベンチマーキング」(研究ポートフォリオ8分野；化学、材料科学、物理学、計算機科学&数学、工学、環境&地球科学、臨床医学、基礎生命科学から見る大学の状況を分析したもの、<http://www.nistep.go.jp/archives/4129>)によれば、埼玉大学は、現状では苦戦を強いられている分野も多く、特に科学分析支援センターが大きく関わる化学分野や材料科学分野で、論文数(量)、被引用論文数(質)の世界シェアが、この15年間で、ともに低下傾向にあるのは気になることです。「機能強化プラン」にも示しましたが、埼玉大学では必ずしも十分になされてこなかった、組織としての研究企画・展開と研究力強化が不可欠です。

科学分析支援センターは、1980年に分析センターとして設立されて以来、学内共同利用施設として、各種の物性測定を通じた教育および研究に関する様々なサービス提供のほか、分析技術の研究・開発という多様なミッションを有してきました。それらを維持しつつも、しばらくは研究支援にミッションを特化し、埼玉大学の、組織としての研究力強化を研究機構が戦略的に推進する上で、その一翼を担うことが期待されます。

ブタジエン合成のための白金系脱水素触媒の開発

Development of Pt-based dehydrogenation catalysts used for the synthesis of butadiene

理工学研究科物質科学部門 三浦 弘

Graduate school of science and engineering

Hiroshi Miura

Abstract

Dehydrogenation of n-butane was tried over Pt-Sn catalysts supported on various oxides. In contrast to dehydrogenation of propane and isobutane, catalysts supported on ZnAl_2O_4 and $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ suggested lower activity than alumina supported catalyst. Instead, Pt-Sn supported on $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ suggested excellent activity. At higher temperatures, addition of excess amounts of Sn was effective to keep the activity for long time, without deactivation. However, larger amount of Sn addition caused loss of Sn during the preparation process, because volatile SnCl_4 was formed. We tried alternative method of preparation. We tried to prepare binary oxide $\text{SnO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ by sol-gel method, and then Pt alone was supported by impregnation method. In this case, formation of SnCl_4 was avoided and loss of Sn in preparation procedure was negligible. The Pt/ $\text{SnO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst prepared in this manner suggested excellent activity for n-butane dehydrogenation.

1. 緒言

1,3-ブタジエンは、主にポリブタジエンゴム(BR)、スチレンブタジエンゴム(SBR)に代表される合成ゴムや種々の合成樹脂のモノマーとして利用されてきた。主な供給源としては、エチレンプラントでのナフサクラッキングの副生 C4 留分からの分離精製が主流となっている。近年、新興国でのモータリゼーションを背景に、1,3-ブタジエン需要の増加が予想されている。

本研究では、需要増加に耐えうる新たな 1,3-ブタジエン供給の製造プロセス提案として、石油精製時に得られる n-ブタンの脱水素反応に着目した。種々の担持 Pt-Sn 触媒から本反応に有効な触媒の探索を行った。また、優れた促進効果を示した Sn 添加触媒に注目し、Sn の添加方法が触媒活性への影響を調査した。

2. 種々の担持 Pt 系触媒を用いた n-ブタン脱水素反応

種々の担持 Pt-Sn 触媒を用いた n-ブタン脱水素反応の結果を Fig.1.に示す。MgO- Al_2O_3 担体を用いた触媒において、最も高い転化率と 1,3-ブタジエン収率を示し、顕著に活性劣化が抑制されていた。また MgO- Al_2O_3 担体を用いると、炭素骨格を壊さずに、ブテン類と 1,3-ブタジエンを併せた選択率が高いことが確認できる。次いで、 Al_2O_3 担体が優れており、これまでに我々がプロパン、イソブタン脱水素反応にそれぞれ有効であるとした $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$ 担体¹⁾、 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 担体²⁾を用いた触媒では転化率も低く活性劣化も激しい結果となった。プロパン、イソブタン脱水素反応においては、水素 1 分子が脱

水素したアルケンを目的生成物としているが、本反応ではジエンを目的生成物としているために、より過酷な反応条件に耐える触媒が求められ、これまで我々が $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$ 担体、 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 担体に関して得られた脱水素反応における触媒活性とは異なった結果となった。

1,3-ブタジエン収率のさらなる増加に向けて、反応温度と Sn/Pt (mol 比)が本反応に及ぼす影響の調査を行った。Fig. 2 に、反応温度 550°C ～ 600°C に変え、それに伴い Sn/Pt を $\text{Sn/Pt} = 6$ から 9 として行った反応結果を示す。また、 $\text{Pt/MgO-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Mg/Al} = 1/2$)を用いた場合の結果($\text{Pt-}550^\circ\text{C}$)も併せて記載した。 $\text{Pt}(550^\circ\text{C})$ と $\text{Sn/Pt}=6(550^\circ\text{C})$ を比較すると、 Sn の添加による1,3-ブタジエン収率の大幅な向上が見られる。これは、 Sn によるアンサンブル効果が発現し、分解反応などの副反応が抑制されたためだと考えられる。次に、 $\text{Sn/Pt}=6(550^\circ\text{C})$ と $\text{Sn/Pt}=6(600^\circ\text{C})$ を比較すると、反応温度上昇により初期の1,3-ブタジエン収率は約2倍に増加したが経時変化に伴い激しい劣化が見られ、300minでの収率は大幅に減少した。反応温度の上昇により副反応が促進され、多量のコークが堆積したためと思われる。実際に、 $\text{Sn/Pt}=6(600^\circ\text{C})$ の反応後触媒を用いてTG-DTA測定を行ったところ、 550°C に比べコーク堆積量は約5倍まで増加していた。

Sn/Pt を増加させた $\text{Sn/Pt}=9(600^\circ\text{C})$ を $\text{Sn/Pt}=6(600^\circ\text{C})$ と比較すると、活性劣化が抑制され1,3-ブタジエン収率は約14%で安定を示す傾向が得られた。本触媒系においては、多量の Sn が Pt 上のみならず担体表面上に存在していると考えられる。Ito³⁾らは、選択的に Pt 上に Sn を析出させた場合と比較して、担体上にも Sn が存在することでイソブタン脱水素選択性が向上するということを報告している。従って、脱水素選択性の低下、及び活性劣化を引き起こす副反応には担体表面が関与しており、 Sn はこれら副反応の活性点を被覆することで触媒の安定性を向上する働きがあると推察される。

3. 担持 Pt-Sn 系触媒の調製法と n-ブタン脱水素活性

従来の塩化スズと塩化白金酸との共含浸法で担持した場合(以下、 $\text{Pt-Sn/Al}_2\text{O}_3$ と表記)に代わる調製法として、新たにゾルーゲル法で $\text{SnO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 担体をいったん調製した後、 Pt を単独で担持する方法(以下、 $\text{Pt/SnO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ と表記)を試みた。これらの二種類の調製法を用いた場合における調製過程での Sn の損失を調査するため、XRF による Sn の定量を行った。その結果を Fig. 3 に示す。共含浸法により Sn の添加を行った従来法の場合、 Sn 添加量が約 8 wt%以上で Sn の損失が確認された。一方、ゾルーゲル法により担体へ Sn の添加を行った場合、 Sn の損失は確認されず、高濃度での Sn 添加を行

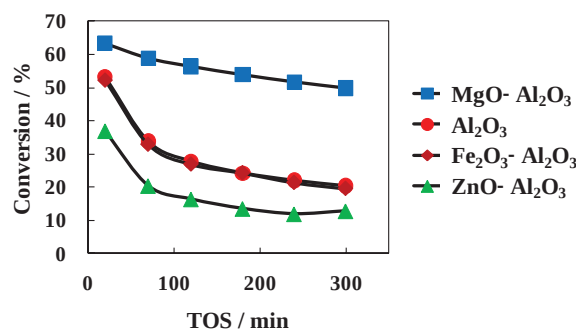


Fig.1 種々の酸化物に担持した Pt-Sn 触媒の n-ブタン脱水素活性。

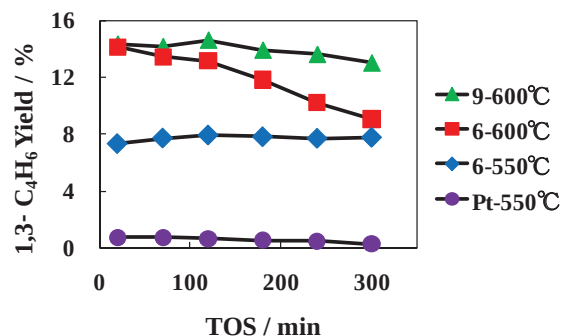


Fig.2 Sn/Pt 比と反応温度による 1,3-ブタジエン収率の変化。

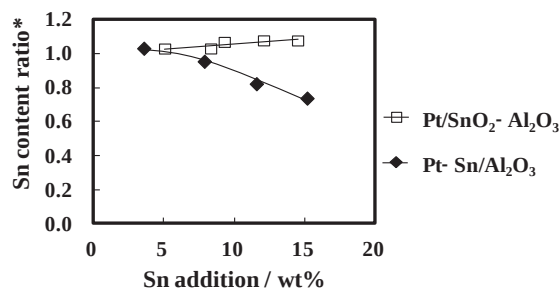
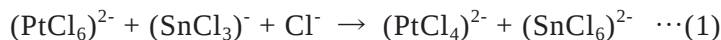


Fig.3 調製過程での Sn 損失割合の調製法による比較。

うことが可能となった。

従来法である塩化スズと塩化白金酸との共含浸法において (前駆体: $\text{H}_2\text{PtCl}_6 + \text{SnCl}_2 + 1 \text{ M HCl}$), Sn は以下のような状態で塩酸水溶液中に存在しているとの報告がある⁴⁾。



(2)式の Pt と Sn の塩化物錯体は、赤褐色の沈殿を生成するとの報告があり、本触媒調製時においても同様の沈殿物が確認できたことから、上記の錯体が生成していると考えられる。また、酸性条件下において Sn(II)は Pt(IV)によって容易に Sn(IV)へと酸化され、多量に Sn 添加を行っている本触媒系では余剰の Sn の一部が SnCl_4 として担体上に担持される。 SnCl_4 の沸点は 114°C であるので、 550°C での触媒焼成時に SnCl_4 が揮発したと考えられる。一方、ゾルーゲル法を用いた場合には(前駆体: SnCl_2), 加水分解を起こし水酸化物としてゾルを生じる。すなわち、焼成前に塩化物を水酸化物に変換し、焼成段階における SnCl_4 の揮発を回避したことが有効であったといえる。

Pt/SnO₂-Al₂O₃, Pt-Sn/Al₂O₃ を用いた n-ブタン脱水素反応の結果を Fig. 4 に示す。Fig. 4 より、Pt/Al₂O₃ へ塩化スズ共含浸法により Sn を添加した Pt-Sn/Al₂O₃ を用いたところ、転化率の上昇が見られた。さらに、ゾルーゲル法により担体へ Sn を添加した Pt/SnO₂-Al₂O₃ では Pt-Sn/Al₂O₃ よりも高い転化率を示した。転化率の向上より、ゾルーゲル法調製を用いた触媒における活性点数の向上と、添加した Sn から Pt へ電子供与が起こり、Pt の電子密度が増加するという Pt 粒子の電子密度の変化が起きたものと考えられる²⁾。

反応結果より、新規調製法により調製した Pt/SnO₂-Al₂O₃ において、Sn の添加による活性上昇が顕著に発現することが分かった。また、Pt/SnO₂-Al₂O₃ は、Fig.1.で n-ブタン脱水素反応に最も有効であった Pt-Sn/MgO-Al₂O₃ (Mg/Al=1/2)と同程度の転化率、ブタジエン収率を、MgO の添加なしで得られた。Pt/Al₂O₃ と Sn 添加触媒を比較すると、Sn 添加によって C1 から C3 成分(分解物)の著しい選択率の減少が見られた。Sn の添加による Pt 粒子の部分的な被覆により、多数の隣接 Pt サイト(アンサンブル)を必要とする C-C 結合の開裂が抑制されるため、脱水素活性の大幅な向上が発現したと考えられる。さらに Sn 添加触媒においても、Sn 含有量が増加するに伴い C1 から C3 成分の選択率が減少していることが確認できる。ここで、担体の酸性質が副反応による触媒の安定性に寄与するとの報告は多く、添加した Sn が担体の酸性質を抑制し選択性を向上させるという報告もある⁵⁾。従って、ジオレフィン生成を目的とする過酷な本反応条件下では、多量の Sn 添加が必要となり、多量に添加した Sn は、Pt 表面のみならず担体上にも広く分布していると考えられることから、担体上での副反応活性点を被覆し、オレフィンおよびジオレフィン選択率の上昇に寄与していることが分かった。

Sn 含有量が触媒活性に与える影響の調査として、Sn 含有量に伴うブテン類およびブタジエン収率の変化を Fig. 5 に示す。

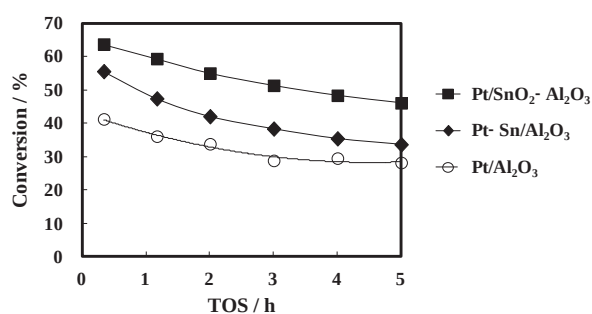


Fig.4 n-ブタン脱水素反応における調製法による Sn 添加効果の違い。

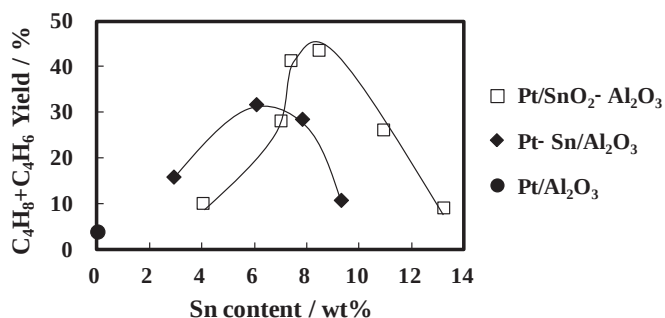


Fig.5 n-ブタン脱水素反応における Sn 添加量と脱水素収率の関係。

高い Sn 含有量においては、Pt/SnO₂-Al₂O₃、Pt-Sn/Al₂O₃ともに収率の低下が確認された。過剰な Sn の添加は、表面 Pt および活性な Pt-Sn バイメタリック相の被覆を引き起こすため活性低下の要因となり、これは CO 吸着量測定結果と一致している。しかし、Pt-Sn/Al₂O₃ では Sn 含有量が約 6 wt%以上で活性の低下が確認されたが、Pt/SnO₂-Al₂O₃ では 8 wt%まで活性上昇が見られ、高 Sn 含有量において優れた活性を示した。

4. 結言

ゾルゲル法により調製した SnO₂-Al₂O₃ 担体に Pt を担持することで Pt/SnO₂-Al₂O₃ を調製し、n-ブタン脱水素反応における Sn の添加効果を研究した。従来から広く用いられてきた、塩化スズと塩化白金酸との共含浸法により調製した Pt-Sn/Al₂O₃ と比較して、Pt/SnO₂-Al₂O₃ は高い転化率、ブテン選択率、ブタジエン収率を示し、Sn の添加効果が顕著に発現することを見出した。

同程度の Sn 含有量でも、Pt-Sn/Al₂O₃ と比較して Pt/SnO₂-Al₂O₃ は高い CO 吸着量を示し、過剰な Sn による金属表面の被覆が抑制されていた。XPS 測定より、Pt/SnO₂-Al₂O₃、Pt-Sn/Al₂O₃ ともに Sn は主に酸化物として存在することが分かった。また、XRD 測定より、Pt-Sn/Al₂O₃ においては、活性相である Pt₃Sn バイメタリック粒子よりも、Sn 過剰な PtSn₂ バイメタリック粒子の形成と粒子成長が確認された。これは、Pt 前駆体との共含浸時に生成する前駆体[PtCl₂(SnCl₃)₂]²⁻に起因する。一方、Pt/SnO₂-Al₂O₃ では Pt 由来の XRD ピークは確認されず、高分散状態の Pt₃Sn 粒子が生成していると考察した。

塩化スズ共含浸法は、低い Sn 添加量の触媒調製においては活性相である Pt-Sn バイメタリック粒子の生成に有効であるため、今日まで広く用いられていると思われる。しかし、高い Sn 添加量を必要とする本反応の触媒調製においては、不活性相 PtSn₂ を形成し、さらに過剰の Sn がそれを被覆するため高活性触媒は得られない。本報告のゾルゲル法の触媒調製では、Sn が担体表面に広く分布し、活性点の過剰な被覆が抑制され、活性相である Pt₃Sn バイメタリック粒子を生成しやすい状態にあることから、n-ブタン脱水素反応において優れた活性を示したと結論した。

Sn の添加効果は、二種類あると考えられる。一つは、Pt とバイメタリック粒子を形成して Pt の電子密度を高め、活性を向上させる働きである。もう一つは、担体上に酸化物として存在し表面を被覆して、副反応の活性点を抑制することである。本研究の調製法は二つの効果を両立させる、有効な方法といえる。

文献

1. Kaneko, S., Arakawa, T., Ohshima, M., Kurokawa, H., Miura, H., *Appl. Catal. A: General*, **356**, 80 (2009)
2. Kobayashi, S., Kaneko, S., Ohshima, M., Kurokawa, H., Miura, H., *Appl. Catal. A: General*, 417-418, 306 (2012)
3. Ito, T., Miura, H., *React.Kinet.Catal.Lett.*, **66**, 189 (1999)
4. Baronetti, G. T., de Miguel, S. R., Scelza, O. A., Fritzler, M. A., Castro, A. A., *Appl. Catal.*, **19**, 77 (1985)
5. Satoh, H., Taguchi, H., Miura, H., *Sekiyu Gakkaishi (J. Jpn. Petrol. Inst.)*, **38**, (1), 34 (1995)

土壌水分ヒステリシスがガス・熱輸送係数に及ぼす影響

Effect of Soil-Water Retention Hysteresis on Gas and Heat Transport Parameters

理工学研究科環境科学・社会基盤部門 濱本昌一郎, 川本健, 小松登志子

Department of Environmental Science and Infrastructure Engineering

Shoichiro Hamamoto, Ken Kawamoto, Toshiko Komatsu

Abstract

Knowledge of soil-gas and heat transport parameters is essential for simulating behaviors of greenhouse/toxic gases and changes in soil temperature in natural and man-made soil ecosystems, for example in urban polluted soil sites and the soil cover layer at municipal landfill sites. Degree of water-saturation at different water potentials (as described by the soil-water retention curve) highly affects both gas and heat transport parameters. In this study, the effects of water retention hysteresis (non-singularity in the wetting and drainage curves of soil-water retention) on the soil-gas diffusion coefficient (D_p), air permeability (k_a), and thermal conductivity (K) were investigated. Different sand size fractions representing different particle shapes were used for measuring gas and heat transport parameters. Soil-water retention hysteresis highly affected the gas transport parameters, showing higher D_p and k_a values for the wetting processes than those for drying processes at the same air content. This suggests that the existence of more continuous pore-networks for the wetting processes enhanced diffusive and advective gas transport. Opposite to the behavior of the gas transport parameters, the effect of soil water retention hysteresis on K was insignificant for all sand materials.

1. はじめに

有機物に富んだ廃棄物処理場の廃棄物層では、メタン等の温室効果ガス類や汚染ガスが生成され、これらガス類は覆土を介して大気へと放出される。また廃棄物層では、微生物分解により熱が発生し、覆土層を介して廃棄物層と大気との熱交換が生じる。一方、揮発性有機化合物による土壌汚染サイトでは、浄化工法の一つとして汚染サイトを原位置で加熱し、気化した汚染ガスを吸引する工法（現場熱処理および土壌ガス吸引法）が適用されることがある。この浄化工法では、汚染地盤内の汚染ガスと熱の移動特性が浄化効率に大きく影響を与える。このように、地盤内のガス・熱移動特性の正確な理解は、廃棄物処分場における正確な環境リスク評価、処分場の安定化促進、土壌汚染サイトでの浄化工法の最適化を図る上で非常に重要である。

地盤のガス輸送係数（通気係数・ガス拡散係数）および熱輸送係数（熱伝導率）は、地盤のガス・熱輸送を表す支配方程式に直接組み込まれる輸送係数であり、ガス・熱輸送係数を精度よく把握することは地盤内のガス・熱輸送を正確に予測する上で必要不可欠である。著者らはこれまで、国内外の多くの地盤試料を対象として地盤の物理的性質（土性・水分条件など）とガス・熱輸送係数の関係を調べ、数多くのガス・熱輸送係数の予測モデルを提案してきた^{1,2,3}。本報では、地盤のガス・熱輸送係数に関する研究の一例を紹介する。

降雨や乾燥という天候の変化は土壌内の水分状態（飽和度，吸引圧）を随時変化させる．吸水と脱水過程では，飽和度と吸引圧（サクション）の関係が異なることが知られており，これを土壌水分ヒステリシス現象という．土壌水分ヒステリシス現象がガス・熱輸送係数に与える影響の理解は，実際の気候条件を考慮しより現場に適した地盤内のガス・熱輸送解析を行う上で非常に重要である．本研究では異なる粒形・粒径を有する砂試料を用いて，土壌水のヒステリシス現象がガス輸送係数（通気係数・ガス拡散係数）および熱輸送係数（熱伝導率）に与える影響を調べた．

2. 実験方法

2.1. 実験試料および装置

本研究では異なる粒子の形状を持つ2種類の砂 Granusil, Accusandを用いた．Table 1に使用した試料の基本物性を示す．

Table 1 Physical properties of sands used in this study.

Sand	Bulk density	Particle density	Porosity	Mean diameter
	$\rho_d(\text{g/cm}^3)$	$\rho_s(\text{g/cm}^3)$	$(\text{cm}^3/\text{cm}^3)$	$D_{50}(\text{mm})$
Granusil#30	1.61	2.66	0.394	0.50
Granusil#50	1.61	2.66	0.394	0.31
Accusand#30/40	1.79	2.65	0.325	0.52

段階的に吸引圧を制御できる一次元カラム実験装置⁴を用いて，吸水・脱水過程でのガス輸送係数（ガス拡散係数 D_p ，通気係数 k_a ）・熱輸送係数（熱伝導率 K ）を測定した．Figure 1に本実験で使用した一次元カラム装置の概要を示す．試料の砂を充填するリングは直径 150mm，高さ 120 mm，容積 2120 cm^3 である．リングの底となる部分は保水性の高い多孔質板となっている．この多孔質板から上方に 33mm 地点が中心となるよう Sample ring には直径 24mm の孔が 16 箇所開けられており，通気・拡散実験を行う際にはこの孔を介してガス移動が行われる．この孔はねじ式の stopper プラグで塞

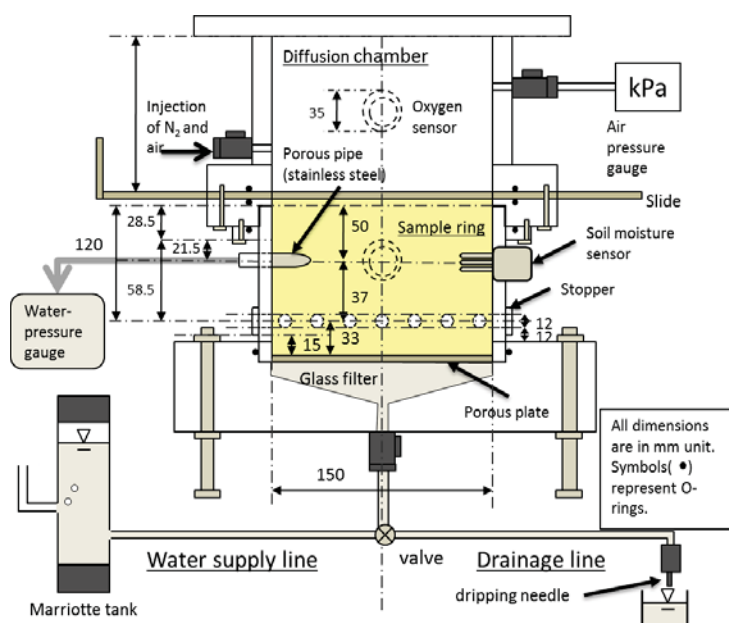


Figure 1 Schematic illustration of experimental setup.

ることが可能であり、試料を詰める際やサクシオンを変化させるなどガス輸送係数測定以外の時は閉じられている。またリングには水圧計、試料内の体積含水率、温度を測定するセンサー(ECH2O 5TE, Decagon Device Inc. WA, USA), 酸素電極(KE-12, Yuasa Power Supply Ltd. Tokyo, Japan), 熱物性測定用センサー(KD2-Pro), 気圧計(A1170499, Yamamoto Electric Works Co. Ltd., Kobe, Japan; range < 5 kPa and accuracy ± 0.01) が備え付けられている。リング上方は拡散容器となっており、同様の気圧計とその片側に空気、窒素を送り込むためのバルブがある。脱水過程では排水用のチューブと注射針を、吸水過程ではマリOTT管を用いた。

2.1. 実験手順

リングに所定の乾燥密度を与えるように試料を水中充填した。試料充填後、段階的に所定のサクシオンを作用させながら、試料の水分状態が平衡に至ったことを確認した後に前述の stopper プラグを取り外し通気・拡散実験を行った。

拡散係数の測定には酸素ガスをトレーサーガスとして用いた。まず図中のスライド式仕切り板を閉めた状態で拡散容器内を窒素で充填させる。その後仕切り板を開き大気ガスと窒素を相互拡散させ、拡散容器内の酸素ガス濃度変化を測定した。拡散係数は「土壌のガス拡散係数の測定法」⁵ により算出した。なお、大気中での酸素の拡散係数 D_0 は $0.204 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ とした。

通気実験では所定の流量で空気をコンプレッサーより拡散容器に送り込み、その時の流量・試料上端の圧力(拡散容器に設けた気圧計より測定)と試料下端の圧力(リングに設けた気圧計より測定)の差圧を測定した。通気係数はダルシー式を用いて算出した。

熱伝導率はカラムに備え付けた KD2-Pro を用いて測定を行った。

3. 実験結果

3.1. 水分特性曲線

体積含水率と吸引圧(サクシオン)の関係を表した水分特性曲線を Figure 2 に示す。得られた水分特性曲線から排水過程、吸水過程では体積含水率とサクシオンの関係が異なり、ヒステリシスが表れていることがわかる。特にサクシオンの低い領域、すなわち体積含水率が高い値の領域でのヒステリシスがみられた。また、完全な飽和状態から排水をした Main Drying の過程は、その後の 1st Wetting, 2nd Drying, 2nd Wetting と比較して低いサクシオン領域において体積含水率が高いことがわかる。これは、封入空気の影響が考えられる。

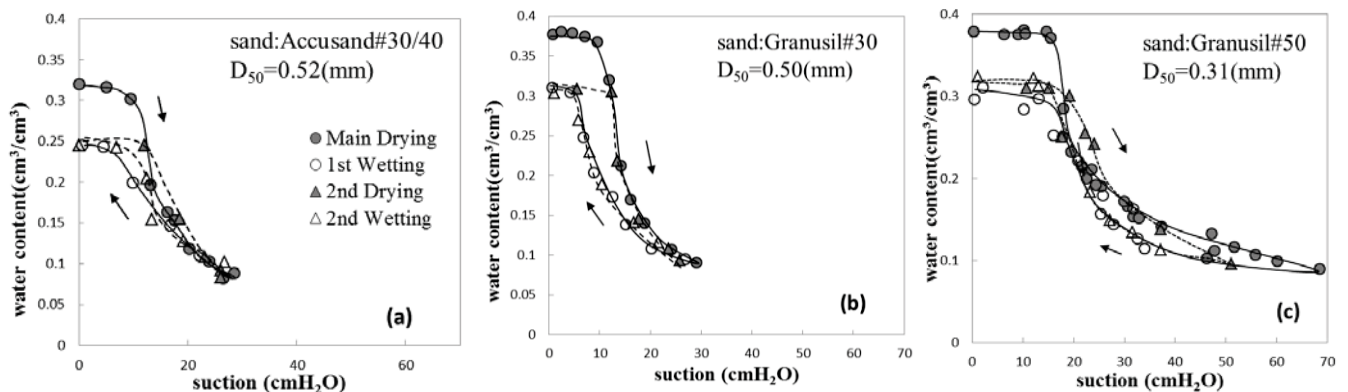


Figure 2 Soil-water retention curves for (a) Accusand #30/40, (b) Granusil #30, and (c) Granusil #50.

3.2. ガス輸送係数(通気係数 k_a , 拡散係数 D_p)

Figure 3 に Accusand#30/40, Granusil#30, Granusil#50 の通気係数および拡散係数と体積含水率との関係を示す. 通気係数・拡散係数ともに同気相率において吸水過程の方が排水過程に比べ, 高い値を示した. このことから, 粗大間隙間を連結する微細間隙内が吸水過程ではガス道として寄与しやすく, 高い粗大間隙の連結性がガス輸送を促進したことが考えられる. Stonestrom ら(1989)⁶ も砂とシルト質の団粒土を用いた同様の実験により吸水過程において同気相率条件で排水条件よりも通気係数が高いことを報告している. 同様の傾向を Colonna ら(1972)⁷ も述べている.

一回目と二回目の排水過程を比較すると, 通気係数, 拡散係数ともに一回目の排水過程が二回目よりも低い値を示した. 特に Granusil#50 ではその差が顕著に見られた. このことから, 一回目と二回目での排水過程では, 同気相率条件で水分分布が異なり, 二回目の排水過程では一回目よりもより連結した間隙構造を有していることが考えられる. また, Granusil#50 は粗い粒子形状を有し, Granusil#30 よりも粒径が小さいことから, 単位体積あたりの粒子同士の接点が多いと考えられ, このことがガス輸送係数のヒステリシス依存性に影響を与えていることが示唆された.

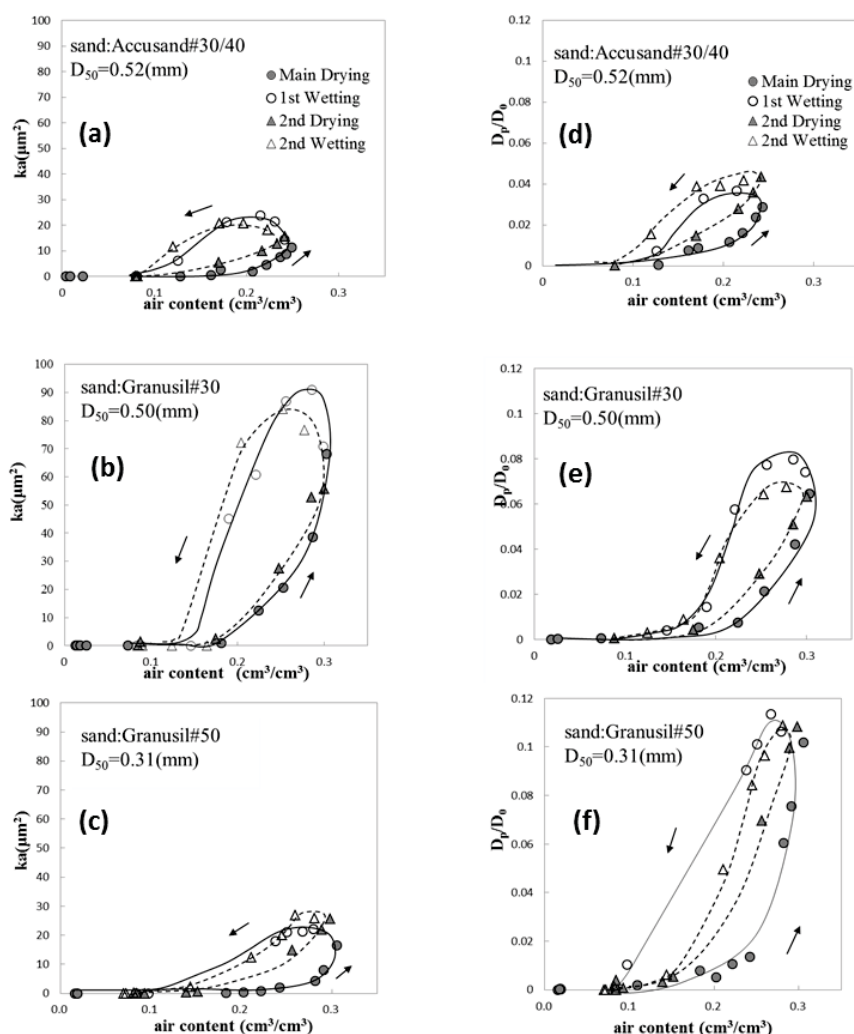


Figure 3 Air permeability;(a)(b)(c) and gas diffusivity;(d)(e)(f) as a function of air content for (a)(d) Accusand #30/40, (b)(e) Granusil #30, and (c)(f) Granusil #50.

3.3. 熱輸送係数(熱伝導率 K)

Figure 4 に試料 Granusil#50 の熱伝導率測定結果を示す. 各サイクルにおいて気相率の増加と

もに熱伝導率は低下した。これは水分量が低下することで液相を介した熱伝導が低下したためである。ヒステリシスの影響はガス輸送係数に比べ小さく、排水・吸水過程において顕著な差は見られなかった。このことから熱伝導率は水分量には影響を受けるが、水分分布の違いによる影響は小さいと考えられる。

3.4. 間隙特性パラメータ(屈曲度 T)

多孔質媒体中を気体や溶質が移動する場合、複雑な経路をとることにより直進経路に比べて移動距離が大きくなる。これを屈曲度という。屈曲度 T は 土壤間隙構造を均一な管路の束により構成されたモデルとした場合の傾きを示し、気相率とガス拡散係数より、 $T = \{\epsilon/(D_p/D_0)\}^{0.5}$ として表される。

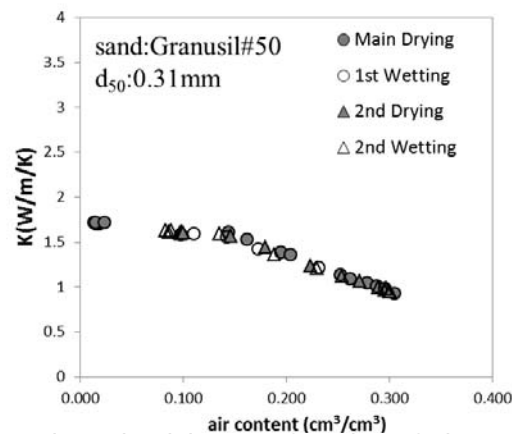


Figure 4 Thermal conductivity as a function of air content for Granusil #50.

Figure 5 に示すように、屈曲度は気相率が低い領域で高い値となり、気相率が大きくなるにつれ減少する傾向が見られた。これは低気相率では多くの間隙が水で満たされ、ガス路の連結性が低下するためである。また、一回目の排水過程は、吸水過程および二回目の排水過程に比べ全ての気相率の範囲において高い屈曲度が得られた。このことから特に一回目の排水過程では粗大間隙間の連結性が悪く、より屈曲性に富んだガス道を有していることが考えられた。

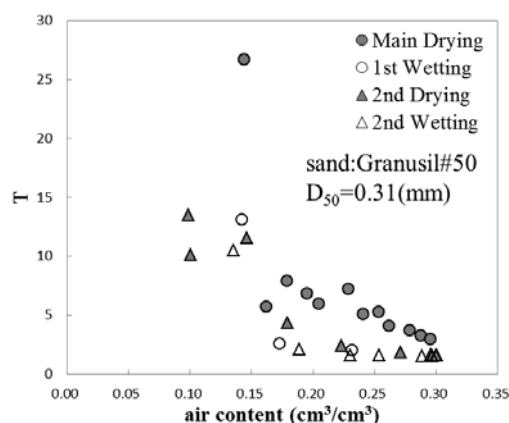


Figure 5 Pore-network tortuosity as a function of air content for Granusil #50.

4. 結論

本研究では一次元カラムを使用し、ガス輸送係数(拡散係数・通気係数)と熱輸送係数(熱伝導率)を異なる粒径・粒子形状を有した砂試料を用いて測定し、土壤水分ヒステリシス現象がガス・熱輸送係数に与える影響を調べた。ガス輸送係数においては、排水過程での通気・拡散係数が吸水過程

のものと比較して低い値となった。この結果は、排水・吸水過程での試料内の水分分布の違いが、粗大間隙間の連結性に影響を与えたためと考えられる。また、粒子形状が粗く粒径が小さい試料でガス輸送係数のヒステリシス依存性はより顕著に見られた。一方、熱伝導率は排水・吸水過程による差は見られなかった。ガス拡散係数と気相率から計算された間隙の屈曲度の計算結果から、特に一回目の排水過程では他の吸水・排水過程に比べ全気相率条件で屈曲性に富んだ間隙構造を有していることが示唆された。

本研究では、吸水・排水過程における水分分布の違いを定量的に評価するまでには至っていない。今後 X 線 CT 装置などを用いて土壌内の間隙構造を可視化し、吸水・排水過程における水分分布の違い、特に粗大間隙の連続性について定量化する試みが求められる。吸水・排水履歴を考慮したより精度の高いガス・熱輸送係数予測モデルの構築は今後の課題である。

謝辞

本研究の実験を進めるにあたり、多大の協力をいただいた笹沼公美氏（理工学研究科博士課程前期 2 年）に謝意を表する。

参考文献

1. Hamamoto, S., P. Moldrup, K. Kawamoto, and T. Komatsu. (2009): Effect of particle size and soil compaction on gas transport parameters in variably-saturated, sandy soils. *Vadose Zone J.* 8, 986-995.
2. Hamamoto, S., P. Moldrup, K. Kawamoto, and T. Komatsu. (2010): Excluded-volume expansion of Archie's law for gas and solute diffusivities and electrical and thermal conductivities in variably-saturated porous media. *Water Resources Research.* 46, W06514.
3. Hamamoto S., P. Moldrup, K. Kawamoto, and T. Komatsu. (2011): Two-region Extended Archie's Law Model for Soil Air Permeability and Gas Diffusivity, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 75: 795-806.
4. Rouf, M. A., S. Hamamoto, K. Kawamoto, T. Sakaki, and T. Komatsu, and P. Moldrup. (2011): Unified measurement system with suction control for measuring hysteresis in soil-gas transport parameters, *Water Resources Research*, 48, W02506, doi:10.1029/2011WR010615.
5. 遅沢省子、久保田徹(1987)：土壌のガスの拡散係数測定法，*日本土壌肥料科学雑誌*，第 58 巻，第 5 号，528-535.
6. Stonestrom, D. A., and J. Rubin. (1989): Air permeability and trapped-air content in two soils, *Water Resources Research*, 25(9): 1959-1969.
7. Colonna, J. and F. Brissaud. (1972): Evolution of capillarity and relative permeability hysteresis, *Society of petroleum engineers journal*, 253: 28-38.

大腸菌主要膜酸性リン脂質の生理機能

Physiological role of the major acidic phospholipids in *Escherichia coli*

理工学研究科生命科学部門 松本幸次

はじめに

細胞を外界から仕切っている細胞膜の基本構造は脂質がつくる 2 重層構造である. この 2 重層は簡単に実験室でも再現できることから単純な構造のようにも考えられるが, 実際の細胞膜にはたいへん多くの種類の脂質があり, 植物, 動物, バクテリアはそれぞれ独自の脂質を持っている. 何故多くの種類の脂質があり, それぞれの脂質はどのような役割をもつのかは殆んど分かっていない.

大腸菌などの細菌や高等生物のミトコンドリアの膜を構成する主要なグリセロリン脂質であるホスファチジルグリセロール (PG) とカルジオリピン (CL) は, 極性基部分に含まれるリン酸基により酸性となるために酸性リン脂質と総称される. PG はグリセロール 3 リン酸に脂肪酸が 2 分子結合したホスファチジン酸 (PA) にグリセロールが結合した構造をもつ分子であり, CL は 2 分子の PG が縮合してグリセロールを失った構造をもつ分子である (図 1).

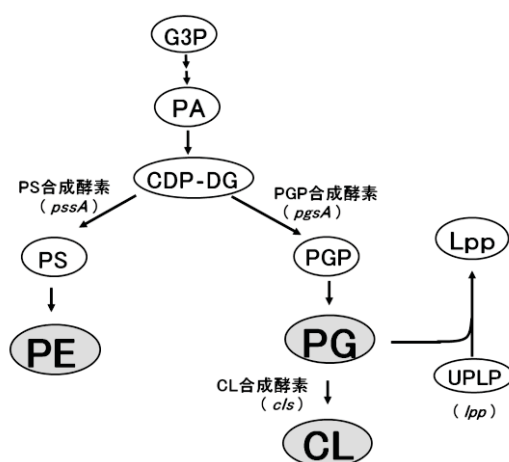


図 1 大腸菌リン脂質生合成経路.

略号: PG, ホスファチジルグリセロール; CL, カルジオリピン; PE, ホスファチジルエタノールアミン; PA, ホスファチジン酸; G3P, グリセロール 3 リン酸; CDP-DG, CDP ジアシルグリセロール; PGP, ホスファチジルグリセロリン酸; Lpp, 外膜主要リポプロテイン (成熟型); UPLP, プロリポプロテイン.

大腸菌においては PG と CL は全リン脂質に対してそれぞれ約 15%と約 5%を占める主要な酸性リン脂質となっており, 残り大部分はエタノールアミンにより両イオン性となるホスファチジルエタノールアミン (PE) である. ここで“主要な”とことわる理由は野生型大腸菌の膜中にはリン脂質生合成の中間体として, 酸性を示すリン脂質 PA や CDP ジアシルグリセロール (CDP-DG) が極少量存在しているためである. 主要な酸性リン脂質 (PG と CL) は, *in vitro* の解析やリン脂質合成酵素の欠損変異株等を用い

た分子遺伝学的解析により, DNA 複製開始タンパク質 DnaA の再活性化, Sec 系によるタンパク質の細胞外への分泌および PE 生合成の開始過程を触媒するホスファチジルセリン (PS) 合成酵素の活性制御などの重要な細胞機能に関わることが示された. とりわけ PG は完全欠損突然変異株が容易に得られなかったため, 細胞に必須であると考えられてきた.

筆者らは主要酸性リン脂質を完全に欠損する大腸菌の突然変異株が野生型株とほぼ同様に生育することを見出し, これまで考えられてきた主要酸性リン脂質の役割については大幅に見直す必要があること, 脂質は細胞の表層構造を形成する分子を合成するための基質としての役割と, 膜の表層において適切な負電荷を保つための極性基に非特異的な素材として役割の, 異なる 2 つの側面を担うことを示した. 本稿ではこの発見を中心として, 酸性リン脂質 PG の大腸菌細胞増殖における役割について述べる.

主要酸性リン脂質ホスファチジルグリセロールは大腸菌に必須ではない

PG 生合成の開始過程を触媒するホスファチジルグリセリン酸 (PGP) 合成酵素の構造遺伝子 *pgsA* に変異 (*pgsA3*) をもち PG 含量が著しく減少した突然変異株 (全リン脂質の 0.3% 以下) が埼玉大学理学部の渋谷勲先生によって分離され, 1985 年に報告された. この *pgsA3* 変異は他の大腸菌株には導入することは出来ず, 変異は致死性的であった. 遺伝学的解析の結果, Braun のリポプロテインと称される外膜主要リポプロテイン (Lpp) の構造遺伝子の欠損変異 *lpp-2* が共存することにより *pgsA3* 変異の致死性はサプレス(抑圧)されていたことが明らかにされた. Lpp の前駆体 (unmodified prolipoprotein: UPLP) は, PG からジアシルグリセリル基を受け取り修飾され, 1 分子の PG を消費する. UPLP のプロセッシングの過程を図 2 に示す.

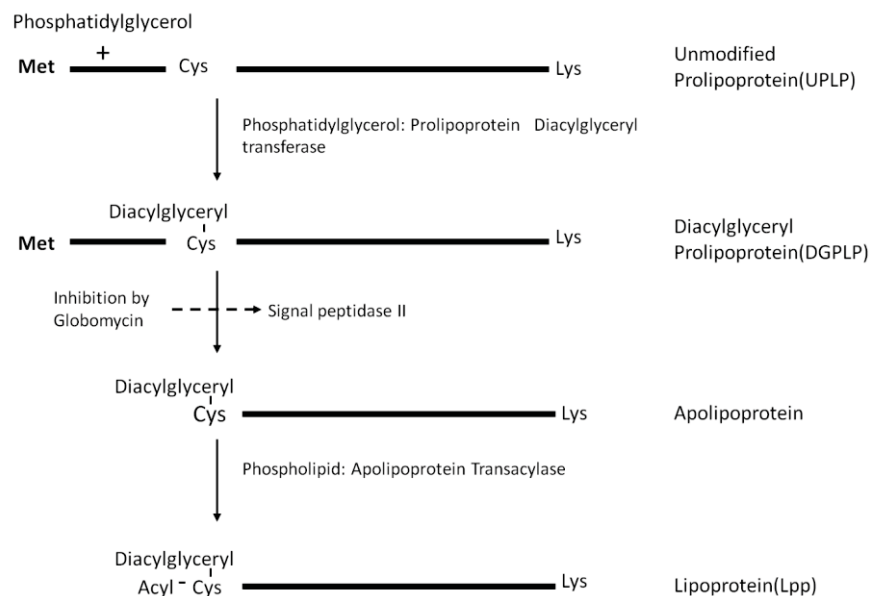


図 2 大腸菌主要リポプロテイン (Lpp) のプロセッシング過程.

Sankaran and Wu (1995) によるものを改変して示す.

ジアシルグリセリル修飾された Lpp 前駆体 (diacylglyceryl prolipoprotein: DGPLP) はシグナルペプチダーゼ II で, 修飾部位の N 末端側 20 残基のシグナルペプチドが切除され, 新たに生じた N 末端が更に脂質を消費するアシル基の修飾を受けて成熟型の Lpp となり, 形成された疎水性領域は外膜に組み込まれる. Lpp 分子の 3 分の 1 は COOH 末端でペプチドグリカンに架橋している結合型であり,

この結合により Lpp は外膜を剛構造体であるペプチドグリカンに繋ぎ留める役割をもつ。Lpp 分子の数は極めて多く細胞あたり 7.2×10^5 分子もあるため、*pgsA3* 変異により激減している PG 分子(野生型の大腸菌では細胞あたり 4.4×10^6 分子であるが、それが 1/50 以下になる)が Lpp 修飾に消費され枯渇するために PG を必要とする他の機能が維持できず大腸菌は死に至るけれども、*lpp* 欠損変異があれば PG の消費が抑えられるので *lpp* 欠損が致死性を回復できるものと解釈することができた。しかしながら、このような解釈では不十分であった。なぜなら、以下に述べるように PG を完全に欠損する変異細胞がよく増殖することができることが判明したからである。

テキサス大学のドーハン(Dowhan, W.)らは、*pgsA* 遺伝子を *lac* プロモーターの制御下に置き、培地に添加する IPTG の濃度で *pgsA* 遺伝子の発現量を制御した菌株を構築して、主要酸性リン脂質(PG と CL)含量の低下とともに増殖速度が低下し、それが 3%より少ない程度まで減少すると増殖は殆ど停止することを 1989 年に示している。更に 1995 年には *pgsA* 遺伝子を *kan* 遺伝子で挿入破壊した *pgsA30::kan* 変異遺伝子では PG の合成が全くおこらないため致死性を示し、*lpp* 欠損変異によっては回復できないことが同じくドーハンらにより報告された。PG を 0.3%にまで減少させる *pgsA3* 変異が致死性を示すことと、CL 合成酵素の遺伝子 *cls* の破壊による CL の欠損が増殖に殆ど影響を与えないことを考え合わせると、少量の PG が大腸菌の増殖に必須であることをこの結果は示したものであった。

ところが、挿入破壊した *pgsA30::kan* 変異は *lpp* 欠損変異(*lpp-2*)をもつ株に容易に P1 形質導入できること、つまり *pgsA30::kan* 変異の致死性は *lpp* 欠損変異によってサプレスできることを筆者らは明らかにした。すなわち、ドーハンらとは反対の結果を得た。形質導入により得られた株(*pgsA30::kan lpp-2*)に ^{32}P 標識した無機リン酸を取込ませてリン脂質組成を分析すると、PG と CL はともに検出限界値(0.01%)未満であり、これらの主要酸性リン脂質を完全に欠損していることは明白であった(図 3 および表)。

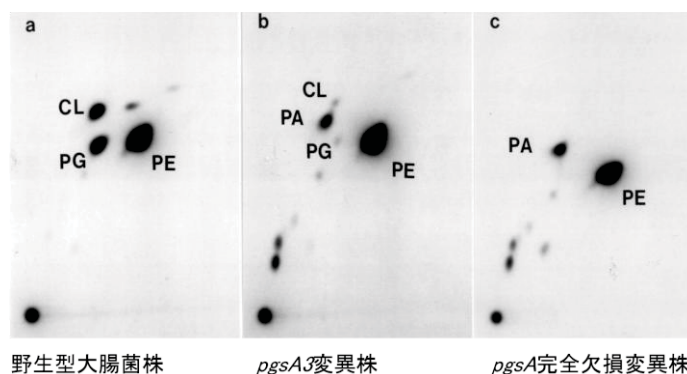


図 3 大腸菌酸性リン脂質欠損株のリン脂質。

各細胞を ^{32}P で標識し、脂質を抽出してシリカゲルプレートを用い 2 次元の TLC で展開した。Kikuchi *et al.*, (2000) による。

表1 大腸菌 *pgsA* 欠損株の脂質組成

菌株	Molar percent					
	PG	CL	PE	PA	CDP-DG	others
<i>pgsA</i> ⁺	11.7	6.5	80.8	<0.01	0.1	0.9
<i>pgsA3</i>	0.3	0.2	92.1	3.8	2.9	0.7
<i>pgsA30::kan</i>	< 0.01	<0.01	90.5	4.0	3.2	2.3

Molar percentage of phospholipids, as calculated from the ³²Pi radioactivities of spots shown in the autoradiograms. Strain S330 was analyzed for two independent transductant clones which gave essentially the same results. Errors in duplicate analyses were less than 3% of each value. Abbreviations: PG, phosphatidylglycerol; CL, cardiolipin; PE, phosphatidylethanolamine; PA, phosphatidic acid; CDP-DG, (d)CDP-diacylglycerol. The detection limit, 0.01%, for the samples of S330 corresponded to 7 cpm.

検出限界値 0.01%に満たないという値は、細胞当たり 1.7×10^7 とされている全脂質分子のうちの、PG は数千分子を超えないことを示している。この完全欠損株は LB 培地などでは野生型株と遜色ない増殖速度で生育したが、低浸透圧培地や最少培地では生育できず、SDS やアンピシリン等の高い感受性を示した。また、この細胞ではリン脂質の生合成中間体である PA と CDP-DG の顕著な蓄積があり、それぞれ 4.0%と 3.2%になっていた。もうひとつの顕著な特性は高温感受性であった。培養を高温 (42℃)に移すと 2 時間後に溶菌が始まった。この高温感受性という思いがけない性質の獲得により、ドーハンらは主要酸性リン脂質は必須であるとした誤った結論に導かれたのであった。彼らは野生型の *pgsA* 遺伝子を高温では複製できない pSC101 プラスミドに載せ、*lpp* 変異をもつ大腸菌に covering plasmid としてもたせたのち、染色体上の *pgsA* 遺伝子を *pgsA30::kan* に置き換えた株を構築した。この菌を 42℃の高温で培養することによりプラスミドを除去 (cure)したのちに寒天平板に蒔くとコロニーが得られないことから、*pgsA* 遺伝子は必須である、すなわち、“主要酸性リン脂質は必須である”と結論したのであった。高温培養により *pgsA* 遺伝子プラスミドを cure してプレートに蒔くとコロニーが得られない理由は、*pgsA* 遺伝子プラスミドを失った細胞が主要酸性リン脂質欠損となり高温感受性を獲得した為であった。

挿入破壊した *pgsA30::kan* 変異を *lpp* 欠損変異 (*lpp-2*) のある受容菌株に P1 ファージにより形質導入する試みは、破壊した *pgsA30::kan* 変異の導入が成立しないと理解されていたので通常は行われないものであった。しかし、そのような試みは修士課程 2 年の学生菊地真が卒業研究に入ってきた新米の学生とともにアラビノースの添加量によって *pgsA* の発現量をより厳密に制御できる系を構築する過程で行われた。すなわち、アラビノースプロモーターの下流に *pgsA* 遺伝子を挿入したプラスミドを持たせておいた細胞の染色体 *pgsA* 遺伝子を P1 形質導入で *pgsA30::kan* と置き換える実験の際に、形質導入が成立せずコロニーが出現しないはずの対照実験として *pgsA* 遺伝子プラスミドをもたない *lpp* 欠損変異細胞に同様に形質導入操作が行われた。コロニーが出現しないはずのプレートには多くのコロニーが出現しており、主実験の状況から見ても *pgsA30::kan* 変異が covering の *pgsA* 遺伝子プラスミドをもたない受容菌に容易に導入されたことは明瞭であった。このようにして、“PG は必須である”としていた当時の常識からはどうしても説明できない現象が見出された。厳密な対照実験と鋭い観察眼、また実験結果を素直に受け入れる心構えがもたらした大発見であった。

主要酸性リン脂質ホスファチジルグリセロール欠損変異による致死性の主原因

PG と CL は大腸菌の生育に必須ではないということならば、*lpp* 遺伝子が野生型の細胞では何故 PG の欠損が致死性を示すのだろうか？ 先に示した、変異により激減している PG の枯渇が *lpp* 欠損変異により抑えられるという説明は成り立たないこととなる。大腸菌の生育にとって *lpp* 欠損変異は障害にはならないので、PG 欠損により成熟型へのプロセッシングが出来ず、成熟型の Lpp が得られなくなること自体は障害とはならないはずである。分泌タンパク質の内膜から外膜への移送の仕組みの研究を進めている東京大学分子細胞生物学研究所の徳田元らは、Lpp の前駆体が内膜に蓄積されて、それがペプチドグリカンに C 末端のリジンを経由して結合すると内膜とペプチドグリカンとを架橋することとなり、細胞の表層構造を破壊することを報告していた。PG 欠損により修飾を受けられないとシグナルペプチダーゼが作用できないため、Lpp 前駆体が内膜に蓄積されることになるはずであり、それがペプチドグリカンに架橋して表層構造を破壊する因子となる可能性が考えられた。博士課程の鈴木基生がこの課題を検討した。

COOH 末端のリジンを欠失させることで架橋ができない変異 Lpp (Lpp Δ K) を発現するプラスミドを構築し、主要酸性リン脂質欠損細胞 (*pgsA30::kan lpp-2*) でその発現を誘導すると、野生型の Lpp を発現したときに見られる顕著な溶菌は予想どおり起こさなくなった(図 4)。

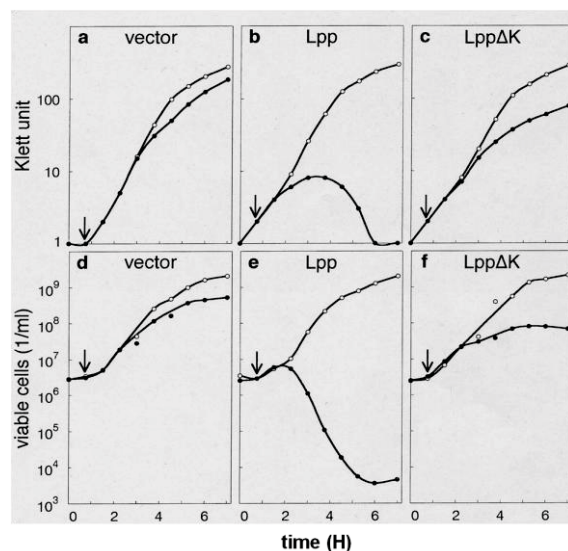


図 4 Lpp 発現による酸性リン脂質完全欠損細胞の溶菌。

矢印の時点で誘導物質 L-アラビノースを添加し *lpp* 遺伝子の発現を誘導し、その後の菌の増殖を Klett 値(上段)と生菌数(下段)で示す。

ただし、架橋ができない変異により増殖は完全に回復している訳ではなく停滞傾向にあり、生菌数の増加も停滞しており完全には回復しなかった。架橋ができない Lpp Δ K でも主要酸性リン脂質欠損細胞で発現させた場合には何らかの不都合が残っていることを示している。発現した Lpp がどのような状態で存在しているのかを検討するため、ショ糖密度勾配遠心により膜を外膜と内膜とに分け、SDS ポリアクリルアミドゲルで電気泳動して Lpp の状態を調べた。主要酸性リン脂質欠損細胞では野生型の Lpp を発現したときに内膜と外膜とが分かれず同じ画分に回収されることから、Lpp 前駆体により内膜とペプチドグリカンが架橋されているものと推定された。Lpp Δ K を発現した細胞では外膜と内膜とは明確に分離され、内膜とペプチドグリカンの架橋がおこっていないことが確認された。ペプチドグリカンに結合している Lpp はリゾチーム処理してペプチドグリカンを細かく消化しないとポリアクリルアミドゲルに入れないので電気泳動で検出することは出来ないが、Lpp Δ K はリゾチーム処理していない膜画分を

直接電気泳動にかけても検出できたことから、ペプチドグリカンに結合していないことは明らかであった(図 5 i, j)。

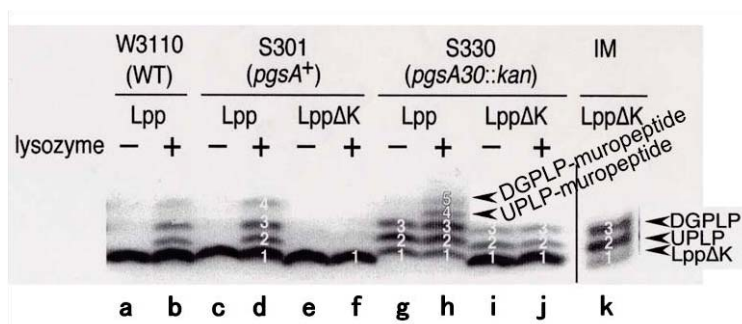


図 5 リゾチーム処理によるペプチドグリカン結合 Lpp の検出.

主要酸性リン脂質欠損細胞の膜画分 (g-j) を調製し、リゾチーム処理 (+) 無処理 (-) のうち、SDS ポリアクリルアミドゲル電気泳動を行い、抗体により Lpp を検出した。野生型細胞 (WT と *pgsA*⁺) からの対照膜画分 (a-f) を並置した。IM は主要酸性リン脂質欠損細胞の内膜画分である。

外膜には成熟型 LppΔK が少量みられ、内膜には前駆体が多くみられるばかりではなくジアシルグリセロール修飾された前駆体 LppΔK と推定される電気泳動の移動度の遅い分子もみられた。シグナルペプチダーゼ II の阻害剤であるグロボマイシンで処理することにより蓄積する泳動度の遅い分子と、主要酸性リン脂質欠損株の内膜に蓄積する分子とは同じ移動度を示すことから、これらの分子は Lpp 前駆体 (UPLP) とジアシルグリセリル修飾された前駆体 (DGPLP) の LppΔK と考えられた。質量分析の結果は、蓄積している分子がたしかに LppΔK の UPLP と DGPLP であることを示した。

野生型 Lpp を主要酸性リン脂質欠損細胞で発現した膜標品にはリゾチーム処理でペプチドグリカンを消化してはじめて検出できる移動度の遅い分子を含んでいた。図 5 で g と h を比較すると、リゾチーム処理した膜標品 h にバンド 4 と 5 とが見られる。質量分析の結果は、蓄積している Lpp 分子は、バンド 4 と 5 はそれぞれ UPLP と DGPLP に、1 つのムロペプチド単位 (ペプチドグリカンのリゾチーム消化産物の最小単位) が付加されたものであることを示した。バンド 5 のうえにかすかに見えるタンパク質のバンドは、それぞれに 2 つのムロペプチド単位が付加された質量をもつ分子に相当するものと推定された。またさらに、成熟型 Lpp 分子に 1 つ、2 つ、もしくは 3 つのムロペプチド単位が付加された質量に相当する分子も検出された。これらの事実は、Lpp 前駆体が内膜に蓄積し、それが COOH 末端でペプチドグリカンに結合することにより、内膜、ペプチドグリカンと外膜とが一体となる表層構造の障害がおこっており、これが致死性の主要原因であったことを示している。

この実験で得られたもうひとつの重要な結果は、主要酸性リン脂質 (PG) を完全に欠損している細胞においても、ジアシルグリセリル修飾されている Lpp 分子 (DGPLP)、さらには成熟型となっている Lpp 分子が検出されたことである。LppΔK では過半数の分子が成熟型となっており、これは修飾されたのちにシグナルペプチドが切除されたものである。野生型 Lpp では、DGPLP となっているものと成熟型となっているものは、総 Lpp 量のそれぞれ 1/4 程度存在する。質量分析の結果も DGPLP の質量をもつ分子が存在していることを示している。PG のみがこの修飾のための基質となるとされていたが、PG を完全に欠損する細胞では何を基質としてこの修飾がおこるのだろうか。モデルペプチドを用いた Lpp の修飾過程の *in vitro* 研究により、PA と CDP-DG も低効率ではあるが修飾の基質となり得ること

が示されていたことから、PG の代替となる基質としては、蓄積している生合成中間体の PA と CDP-DG が考えられる。

PA と CDP-DG を基質として代替利用する修飾反応があるとする、量的に少ない PA を更に減少させると考えられることから、LppΔK を発現させた細胞の脂質組成を ³²P 標識により検討した。培地や標識時間を変えるなど条件の変更によって変動があるものの、LppΔK 発現による PA の減少(約 2%)は常に観察され、CDP-DG の減少(約 0.4%)も観察された(鈴木基生ら 未発表)。これらの酸性を示す生合成中間体の減少は、主要酸性リン脂質欠損細胞では PA が実際に Lpp や LppΔK の修飾に利用されていることを示唆している。細胞には酸性のリン脂質を必須とする何らかの機能があって、この減少(枯渇)のためにその機能が不全となることが LppΔK を発現した細胞で見られた増殖の停滞と関係があるものと考えられる。脂質極性基の化学的構造ではなく酸性リン脂質の負電荷を必要とするものには、内膜の細胞質側表面に結合して働く表在性膜タンパク質がある。酸性リン脂質の負電荷により引き寄せられて膜に付着し、膜内に挿入されて活性化される(もしくは活性発現の場に配置される)ことは、DNA 複製開始タンパク質 DnaA のほかにタンパク質分泌装置の SecA や FtsY、PE 合成の開始過程を触媒する PS 合成酵素においても示されており、PA は PG とほぼ同等に機能し得ることがそれぞれの *in vitro* 系で示されている(図 6)。

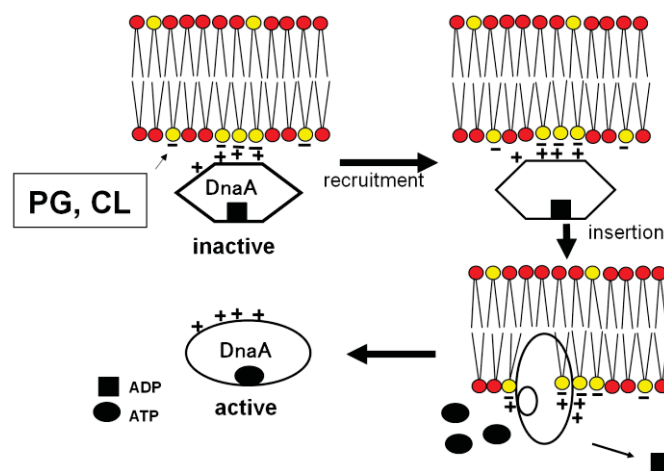


図 6 表在性膜タンパク質の酸性リン脂質の負電荷による膜への結合。
DnaA タンパク質を表在性膜タンパク質の一例として示す。

酸性リン脂質欠損による増殖停滞のサプレッションと DNA 複製開始

ドーハンらは主要酸性リン脂質欠損による増殖停滞が、*rnhA* 欠損変異によってサプレスされることを報告した。*rnhA* 欠損変異は、染色体複製起点 *oriC* からの DNA 複製が DnaA タンパク質の失活などで開始できない場合に、それを回避して他の複製起点(*oriK*)から DNA 複製を開始させるサプレッサー変異である。これまで *in vitro* の *oriC* DNA 複製開始系でのみ示されてきた PG と CL の DnaA タンパク質再活性化への関与は、これによって *in vivo* の実験においても証明できたものとされた。しかし PG と CL が不要であれば、酸性リン脂質の DNA 複製開始への関与はどのように理解すればよいのであろうか？また、筆者らはドーハンらの報告とは異なる以下のような結果を得ていた。即ち、*pgsA* 遺伝子をアラビノースプロモーターの制御下に置き、添加する L-アラビノース濃度を制限して *pgsA* 遺伝子の発現を抑え、PG 含量を低下させてこの細胞(*lpp* は野生型)の増殖を停止させる場合、その停止は *rnhA* 変異の導入によってはサプレスできなかった(菊地真ら、未発表)。また、主要酸性リン脂質を総リン脂質の 0.3%に減少させる *pgsA3* 変異は *rnhA* 変異をもつ菌株(*lpp* は野生型)に導入することはできなかった(西田智ら、未発表)。これらの違いは何に由来するのか、ドーハンらの菌株と埼玉大学

で用いた菌株の遺伝的背景の差により生じたのかなどと、その理由については理解できない状態が長く続いた。

主要酸性リン脂質欠損細胞の酸性リン脂質欠損による致死性の主原因は、細胞表層構造の障害によることが明らかにされたことから、この細胞では PG と CL とを完全に欠損していても DNA 複製の開始は正常に進行しているものと理解すべきであろう。DnaA タンパク質を ATP 型に再活性化するのに必要な膜脂質の特性は負電荷をもつ極性基と適切な流動性とであって、PG と CL ばかりではなく PA などとも同等の活性をもつことを示したコーンバーグ (Kornberg, A.) らの *in vitro* の結果があること、主要酸性リン脂質欠損変異細胞では生合成中間体の PA と CDP-DG の蓄積がそれぞれ 4.0% と 3.2% あり、酸性のリン脂質としては合計 7.2% にもなることから、これら酸性のリン脂質が DnaA タンパク質の再活性化に利用されているものと推定した。実際、DNA 複製後に娘細胞に分配される DNA の分布は、両娘細胞で正確に一致(同調)しており、複製開始のシステムに異常は見られないと推定された(原弘志ら、未発表)。

この推定が正しいとすれば、LppΔK を発現する細胞で PA と CDP-DG が減少して増殖が停滞すること(図 4 c,f)の原因は、酸性のリン脂質の枯渇により DnaA タンパク質の再活性化ができなくなるためと考えられる。この仮定の正否を明らかにするため、*rnhA* 変異を主要酸性リン脂質欠損変異株に導入した株を構築し、LppΔK を発現させてその増殖の様子を検討した結果、*rnhA* 変異の導入により細胞増殖の停滞がサプレスされることが判明した(鈴木基生ら 未発表)。すなわち、増殖が停滞した理由は、合計 7.2% 程度の酸性のリン脂質 (PA と CDP-DG) から LppΔK の修飾に約 2.4% が失われることにより、酸性を示すリン脂質が枯渇して DnaA の再活性化が不能となり(ただし、DnaA-*oriC* DNA 複製開始系内の他の機能に関わる可能性も否定できないが)、DNA 複製の開始が出来ないためと推定できる。このようにして *rnhA* 変異の導入により酸性のリン脂質が減少する細胞の増殖停滞をサプレスできる系が存在することが確認できた。しかしながら、*lpp* 欠損変異が *dnaA* 温度感受性変異株の高温感受性を顕著に昂進し、リン脂質合成欠損変異の共存によりその感受性が矯正されることや *rnhA* 変異によりリン脂質合成欠損変異の温度感受性が変化する(山下研也ら、未発表)などの、理解が困難な問題もなお残されている。酸性リン脂質の DNA 複製開始における役割を正確に理解するためには、DnaA タンパク質の活性状態と DNA 複製開始システムが酸性リン脂質欠損細胞で実際にどのように機能しているかを分子レベルで明らかにする必要がある。

カルジオリピンとホスファチジン酸ドメインの局在と細胞分裂

酸性リン脂質に結合する蛍光試薬 10-N-nonyl acridine orange (NAO) で大腸菌細胞を染色し、蛍光顕微鏡で観察することにより、細胞の両極と分裂隔壁の膜に CL がドメインを成して局在していることが見出された。NAO は多くの酸性のリン脂質に結合して緑色蛍光を励起するが、CL に結合した際には励起される蛍光のスペクトルは赤色へのシフトが見られ、CL が局在するドメインでは赤色の蛍光も励起される。このようにして赤色蛍光による CL の局在は、大腸菌のみならず、枯草菌や *Pseudomonas putida* でも観察されている。PG を完全に欠損する Δ*pgsA* 細胞(原弘志が構築)では、酸性を示す生合成中間体 PA が細胞両極と分裂隔壁の膜に局在していることが、テキサス大学のミレイコフスカヤ (Mileykovskaya, E.) らにより最近になって示され、この局在により PG および CL を欠損する変異細胞でもほぼ正常な増殖と細胞分裂が維持されていると考えられる。

大腸菌においては、細胞両極に局在する CL は細胞分裂に関与していることが示されている。すなわち、桿菌では細胞分裂がきちんと細胞の中央で起こるように働く MinCDE タンパク質による制御システムが知られるが、大腸菌ではこのシステムが正しく働くために CL が必要とされた。チュブリンのホモログである FtsZ タンパク質は、細胞の側壁中央(赤道)の細胞質膜に集まってリング状に集合し、その

リング(FtsZリング)が収縮することにより細胞質膜の陥入を先導する役割をもつ。MinCDタンパク質は、FtsZタンパク質の重合を阻害する活性をもち、細胞中央以外でのFtsZタンパク質の重合を妨げることで、細胞中央でのみFtsZリングが形成されるように制御している。MinDタンパク質には細胞質膜に結合する活性があり、それがCLに親和性があるため、細胞の両極にMinCDを引き寄せ、両極でのFtsZリング形成の阻害を強めることとなる。MinDタンパク質のCOOH末端には、両親媒性を示す α ヘリックスをとる短いアミノ酸配列がある。これは α ヘリックスの片側に疎水性のアミノ酸残基が多くあり、反対側に親水性で正電荷のアミノ酸残基を多くもつもので、この両親媒性 α ヘリックスによりMinDタンパク質がCLを多く含む膜に結合するが、CLばかりでなくPGなどの酸性のリン脂質に高い親和性をもつ。PGを欠損する $\Delta pgsA$ 細胞では、CLも欠損しているが、酸性を示すリン脂質であるPAが細胞両極に局在していることで、MinDタンパク質による細胞分裂位置の制御がほぼ正常に行われているものと考えられる。

おわりに

以上述べてきた大腸菌 *pgsA* 完全欠損変異の研究から、大腸菌の主要酸性リン脂質の機能には、2つの側面があるものと筆者らは提案した。ひとつは負電荷を持つ他のリン脂質と置き換え得るものであって極性基の構造に非特異的な機能であり、もうひとつは酵素反応の基質となるために極性基特異的であるが、反応産物が細胞にとって必須ではない機能である。後者には、PGのジアシルグリセリル基で修飾されプロセッシングを受けるLppと、PGのホスホグリセロール基で修飾されるMDOの合成がある。これらはともにその欠損が大腸菌細胞の生育に顕著な影響を与えない。このことが、*pgsA* 完全欠損変異が大腸菌において致死性を示さない理由であった。このような思いもよらない大発見をすることが出来たことを *serendipity* と言うのかもしれない。ただ、厳密な対照実験と鋭い観察眼、実験結果を素直に受け入れる心構えが、この大発見に導いたことを考えれば、これはRoberts, R. M.の提言に従って *pseudoserendipity* と称すべきであろう。

PGの2分子が縮合した構造をもつCLの欠損が大腸菌の生育にほとんど影響を与えないのは、CLの極性基に特異的な反応が大腸菌にはないのか、あるいはその特異的な反応の産物が大腸菌の生育に必須ではないためであろう。酵母(*Saccharomyces cerevisiae*)のミトコンドリアにおいてもCL合成酵素遺伝子の欠損によりCLが検出限界以下となるが、ミトコンドリアの機能は損なわれないので、生合成経路の上流にあるために蓄積したPGが代替することによりミトコンドリアの機能は維持できると考えられている。しかし、PGP合成酵素遺伝子の欠損によりPGとCLの両方が欠損するとミトコンドリア機能が著しく損なわれ、CHO細胞でもPGP合成酵素遺伝子がミトコンドリアの構造と機能に必須であることが示されている。また、藍藻(*Schynechocystis* sp. PCC6803)では光化学系の働きにPGが必須とされている。枯草菌では3つのCL合成酵素遺伝子すべてが破壊されても、細胞増殖に影響を与えないことからCLは必須ではないとされるが、*spac* プロモーターの制御下においた *pgsA* 遺伝子をもつ細胞は誘導物質を含まない培地に移すと溶菌することからPGは必須である。これらの例についても、PG欠損による致死性や機能欠損をサプレッサー変異株を取得し、サプレッサー変異遺伝子とサプレッションの仕組みを解析することによって、主要酸性リン脂質の真の機能が明らかになるものと考えている。

謝辞

筆者の研究室でおこなってきた細菌膜脂質の生理機能の研究には、大腸菌、枯草菌突然変異株細胞の脂質組成分析、酵素タンパク質の発現解析、また酵素活性の測定のためにアイソトープ実験が不可欠で、このため科学分析支援センターのアイソトープ実験施設を大いに利用させて頂いた。こ

ここに、科学分析支援センターのスタッフの皆様にもいろいろとお世話になったことを記して、感謝の意を表したい。本稿に述べた仕事は大腸菌膜リン脂質の分子生物学研究の創始者である理学部分子生物学科の渋谷勲教授(現名誉教授)のご指導により開始したこと、また共同研究者の原弘志准教授と松岡聡助教により現在の研究が支えられていることを記して、感謝の意を表したい。最後に、大学院博士・修士課程ならびに学部卒業研究の学生の精進の成果を未発表データとして本稿に述べたことを記して、感謝の意を表したい。

真空中絶縁破壊現象と電極表面状態

—*In situ* 電極表面分析・真空中絶縁破壊試験—

Electrical Breakdown in Vacuum and Electrode Surface Condition -*In situ* electrode surface analysis and breakdown measurements-

理工学研究科 小林信一
School of Science and Engineering
Shinichi Kobayashi

Abstract

Suppressing an electrical breakdown in vacuum (EBV) is one of principal factors to achieve higher performance and reliability of advanced facilities, such as space crafts, particle accelerators, vacuum interrupters, etc. It is regarded that the EBV is initiated by field electron emission from a cathode electrode. The field electron emission is a surface sensitive phenomenon. An *in-house* made facility to enable electrode surface analysis by X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) and breakdown measurements under the same ultrahigh vacuum condition (10^{-7} to 10^{-8} Pa) was developed. Characteristics of breakdown field escalation of oxygen-free copper and titanium electrodes with the accumulation of repetitive breakdowns were investigated in conjunction with surface analysis. Test results were discussed on the basis of electrode surface conditions analyzed.

1. はじめに

図1は、電気電子システム工学科の会議室に掲げられている「捕雷役電」の扁額である。これは、埼玉県深谷市出身で、明治・大正・昭和に渡って我が国の電気事業の構築に尽力された澁澤元治先生が95歳のときに揮毫されたものである。直接的には雷が有するエネルギーを電気の役に立てようという内容になるが、それだけにとどまらず、さまざまな電気現象を把握して、より広く社会の役に立てることを意味していると考えられる。



図1 捕雷役電の扁額

雷は、大気の絶縁が破壊される大規模な自然現象であるが、我々の身の回りでも、電気材料等の絶縁破壊現象は、まさに電気器具と言う限られた空間での雷現象である。その絶縁破壊現象を如何に抑制するかが器具の小型化・高信頼化のカギとなる。また、逆に、意図的に絶縁破壊を発生させ、その結果生じた電子やイオンを利用する場合もある。このように、絶縁破壊現象を抑制する立場からも、また利用する立場からも、現象の解析が不可欠である。

ここでは、高い絶縁耐力を有する真空を対象として筆者が行ってきた研究について述べる。

2. 気中と真空中の絶縁破壊現象の違い

真空が有する優れた絶縁特性は、身近には気が付かないが、電力安全・保安機器である真空遮

断器，通信衛星・資源探査衛星等の宇宙機器，素粒子物理学における粒子加速器などにおいて，装置の性能・信頼性の維持・向上に関して，本質的に重要である。

空気中では，宇宙から飛来する高エネルギーの宇宙線等により，約 $10\sim 20$ 個/ cm^3/s の生成速度で常に電子が生成され，平衡状態では $1000\sim 2000$ 対/ cm^3 の正負イオン対が存在していると言われてい

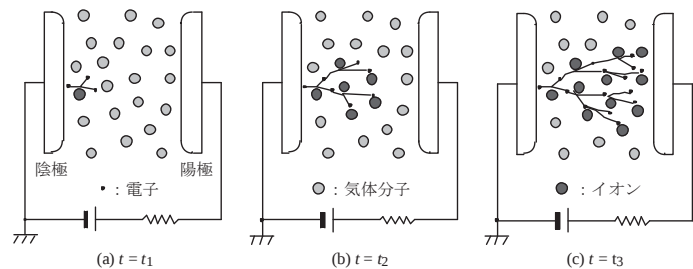


図2 高電圧印加による電子，イオンの増殖過程

る⁽¹⁾．そのような空気中に電極を置き高い電圧（高電界）を印加すると，図2に示されるように，電極間に存在する電子が高電界からエネルギーを得る結果，その電子が衝突した気体分子はイオン化され導電性を有するようになり，電子やイオンが増殖して遂には電極間が絶縁破壊（放電）に至る．このような気中の絶縁破壊では，気体の種類，圧力 p および電極間距離 d が決まれば，絶縁破壊電圧 V_s は，パッシェン（Paschen）⁽¹⁾などの研究で得られた(1)式から求まる．ここで B ， K は定数である． V_s と pd の関係は，図3に示

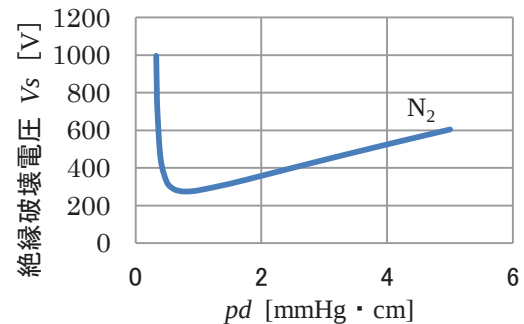


図3 パッシェン曲線の例(文献(1))に示されている B ， K の数値を基に描画)

$$V_s = B \frac{pd}{K + \ln(pd)} \quad (1)$$

される V 字型のいわゆるパッシェン曲線となる．この曲線の右側の部分では，電極間空間での衝突過程が優勢であり，気体の圧力が一定の場合，絶縁破壊電圧はギャップ長にほぼ比例する．

一方，気体の圧力を低下させると，電極間の空間にはイオン化して導電性を有するようになる気体分子の数が減少するため，衝突過程が低下し絶縁耐力は高くなる．この特性は，V 字型のパッシェン曲線の左側の部分に相当する．さらに圧力が低くなり気体の平均自由行程が電極間の距離よりも長くなると，電子と気体分子との衝突によるイオン化過程が生じなくなり，絶縁破壊は発生しないことになる．しかし，実際には必ず絶縁破壊が発生する．低気圧・真空の状態でも絶縁破壊が発生するためには，気中の絶縁破壊における気体分子のように，中性の状態から導電性を有するようになる粒子或いは分子が何らかの形で電極間空間に供給されなければならない．真空中の電極間空間にはこのような粒子・分子は存在しないので，供給されるのは電極表面からになる．従って，電極表面状態が真空中の絶縁破壊現象を支配することになる．しかし，実用されている電極の表面状態を特定することは極めて困難であり，このことが，現在に至るまで真空中の絶縁破壊特性の把握を困難にしている理由となっている．また，真空中の絶縁破壊電圧は，図4に示されるように概ねギャップ長の $1/2$ 乗に比例しており，この特性が真空絶縁を高電圧領域まで適用することを困難にしている．

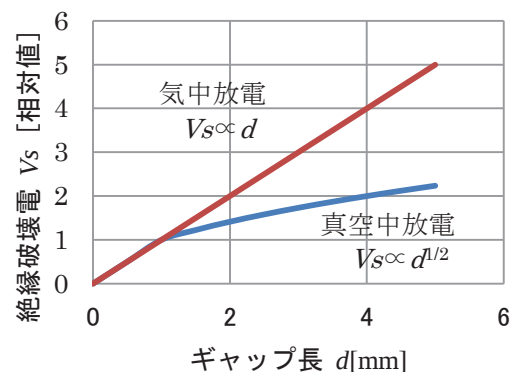


図4 気中と真空中の絶縁破壊特性の違い

パッシェンの式のように定式化できるのは無理としても，最低限，このような表面状態であればこのよ

うな絶縁破壊特性となるということが分かっているれば、機器を設計する上での指針を提示することができるようになるので、表面状態の特定と真空中絶縁破壊特性との関係を把握することは実用上極めて重要である。

3. 真空中放電現象と電極表面の素過程

上述のように、真空中の絶縁破壊は、電極表面からの粒子供給がそのきっかけとなる。高電界が印加された真空ギャップの電極表面で生ずる素過程としては、図5に示されるものが考えられる。すなわち、高電界が印加されると、陰極表面の不整な部分(突起、不純物等)から電界電子放出が起こる。この電子は、高電界でエネルギーを得て加速され、陽極に入射しその部分を加熱する。その結果、加熱部分から吸着・吸蔵ガスが放出され電極間に供給される。また、加熱による温度上昇が陽極材料の融点を超えると陽極材料の蒸発が起こり、その蒸気が電極間に供給される。一方、陰極側では、電子放出による電子電流により電子放出点が溶融・蒸発し、陰極材料蒸気が電極間に供給される⁽²⁾。さらに、電極表面には、さまざまな異物(クランプと称している)が付着しており、高電界の下でこれらのものが電極面を離脱し、対向電極に衝突して溶融・気化し粒子・分子を電極間空間に供給する⁽³⁾。このような各種の素過程の中で、電界電子放出が重要である。

清浄な金属(陰極)表面からの電界放出電子電流密度は、Fowler と Nordheim により

1928 年に既に定式化されている(Fowler-Nordheim(F-N)の式)⁽⁴⁾。その理論では、図6に示されるような高電界印加下における陰極表面のポテンシャルを仮定し、最外殻のエネルギー準位に存在する電子がポテンシャルバリアをトンネル的に透過する数を求めることで電子電流密度が導出されている。純粋な金属陰極については、その材料(仕事関数)が決まれば、(2)式により電界放出電子電流密度

$$J=AE^2\exp(B\phi^{3/2}/E) \quad (2)$$

を見積もることができる。ここで A, B は定数、 E は電界強度、 ϕ は仕事関数、 J は放出電流密度である。実用機器では、電極は大気中で各種の表面処理が施されてから真空容器内に導入されるので、必ずしも平滑で清浄な表面になっているとは限らない。そこで、電極表面には凹凸が存在するのでそれによる電界増倍効果を考慮に入れたり⁽⁵⁾、何らかの不純物が存在する場合の電界電子放出理論・機構が提案されている⁽⁶⁾。いずれの理論においても、電子電流密度には陰極表面の電子状態が関係している。そこで、表面分析法として、物質の同定に加え、電子状態の分析が行える X 線光電子分光法(X-ray Photoelectron Spectroscopy : XPS)を採用し、電極表面状態と真空中の絶縁破壊現象との関係を調べることにした。この研究を行うには、大気中の汚染物質の付着等による表面状態変化を避けるために、XPS と絶縁破壊試験とを同じ真空容器内で行う必要がある。以下では、このような考えに基づき開発された電極表面分析と絶縁破壊試験が同じ真空環境下で一貫して行うことができる in

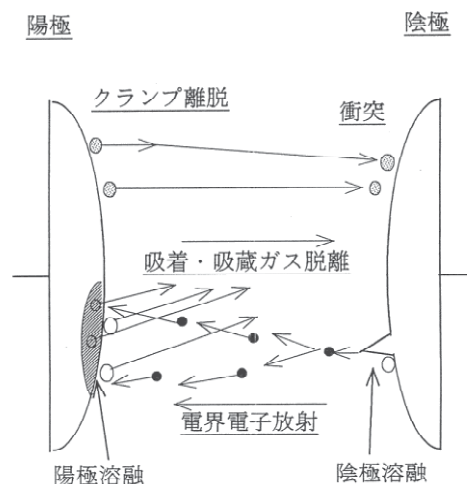


図5 真空ギャップで生ずる素過程

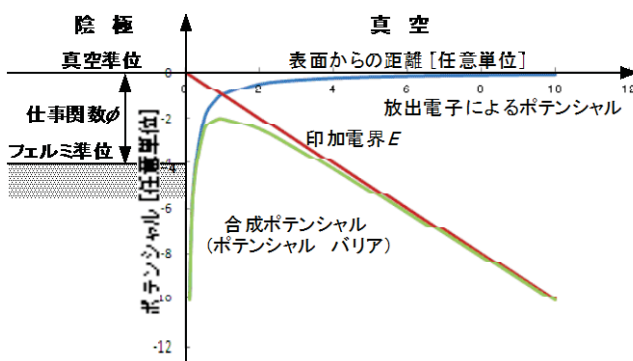


図6 清浄陰極表面近傍のポテンシャル

situ 試験装置の紹介と、試験結果について述べる。

4. In situ 試験装置

図7に *in situ* 試験装置の写真を示す。右側に見える白い円筒のある真空容器が高電圧を印加して絶縁破壊試験を行う真空容器であり、順次左に向かい表面分析(XPS)容器、試料表面処理(イオンビーム照射、赤外線加熱)容器が見られる。この写真では見えないが、試料表面処理容器の背後には試料導入容器、および帯電分布測定用容器も取り付けられている。これらの真空容器は総てゲートバルブを介して接続されている。試料はトランスファーロードにより大気に曝されることなく移動することができ、一貫して真空中で試験ができるようになっている。また、真空容器内での表面状態変化をできる限り避けるために、大気に開放されるのは試料導入容器のみとし、高電圧印加絶縁破壊試験容器、表面分析容器、および表面処理容器は、いずれもスパッターイオンポンプ(SIP)、およびチタンゲッターポンプ(TGP)により常時排気され、 $10^{-7}\text{Pa}\sim 10^{-8}\text{Pa}$ の超高真空の状態に維持されている。また、この装置は、絶縁破壊により発生するノイズの影響を低減するために、シールドルームの中に設置されている。

In situ 装置の主要部分である XPS 容器、高電圧印加絶縁破壊試験容器部分の詳細を図8に示す。XPS 容器には X 線源、同心半球型電子エネルギー分析器(CHA)、および試料ハンドリングシステムが取り付けられ、容器外部のエレクトロニクスシステムにより XPS 分析を行うことができる。CHA ならびにエレクトロニクスシステムは、文献(7)～(10)をもとに研究室で製作された。高電圧印加絶縁破壊試験容器では、上部に取り付けられたアルミナセラミック製の絶縁筒を通して上部試料電極に高電圧が印加され(立ち上がり時間: $64\mu\text{s}$, 最大値の 50%まで低下する時間: $700\mu\text{s}$, 最大印加電圧: 100kV のインパルス電圧)、下部試料電極は接地電位となっている。この構造で、 100kV までの電圧印加による絶縁破壊が発生しても、XPS 装置のエレクトロニクス回路に損傷を与えることはない。

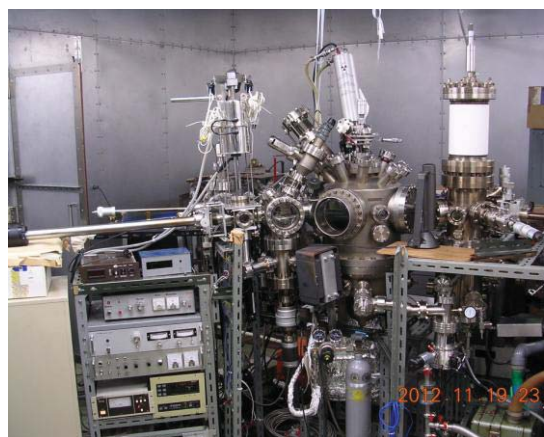


図7 *In situ* 装置

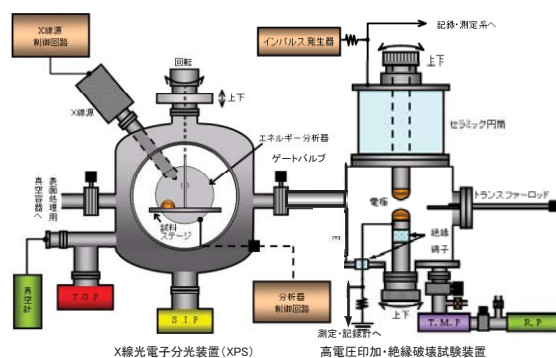


図8 *In situ* 試験装置の表面分析装置と高電圧印加絶縁破壊試験装置部分

5. 試験結果例

5-1 無酸素銅⁽¹¹⁾

電極材料として広く使用されている無酸素銅の表面分析結果を図9に示す。"Before breakdowns"は、試料電極を真空容器内に入れて絶縁破壊試験を行う前に陰極表面を分析した結果である。電極にはアセトンによる超音波洗浄が施されている。このスペクトルを見ると、電極材料の Cu に起因するピークは観測されず、O や C に起因するピークだけが認められる。このことは、真空容器に試料を導入した後、何も表面処理を施さなければ、試料の表面には金属面は現れておらず、酸化物や炭化水

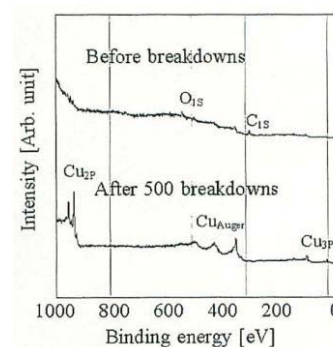


図9 500回絶縁破壊後の陰極表面 XPS スペクトルの変化⁽¹¹⁾

素系の汚染物で表面が覆われていることが分かる。この電極を高電圧印加絶縁試験容器に移動し500回の絶縁破壊を行った後の陰極表面を分析した結果が”After 500 breakdowns”として示されているスペクトルである。このスペクトルで認められるのはCuに起因するピークのみであり、OやCのピークは消滅していることから、絶縁破壊には表面を清浄化する効果があることが明らかとなった。

この電極を用いて行われた絶縁破壊試験結果が図10に示されている。同図には、絶縁破壊試験前に予めHeイオンビームで表面を清浄化した効果も示されている。まず、前処理として超音波洗浄のみの電極について見てみると、最初に絶縁破壊が発生した電界強度は約20MV/mであり、絶縁破壊を重ねるに従い絶縁破壊電界が上昇して約130MV/mに達している(コンディショニング効果)が、約250回以降は絶縁破壊を繰り返しても絶縁破壊電界の上昇は見られない結果となっている。一方、Heイオンビームで表面清浄化処理を施した電極の場合、最初に絶縁破壊が発生する電界強度は清浄化処理を行わなかった電極とほぼ同様の値であるが、繰り返し絶縁破壊により到達する絶縁破壊電界強度は約200MV/mに上昇している。ここで示されている結果に真空ギャップが有する絶縁破壊特性の複雑さが示されている。すなわち、電極表面の清浄化処理が必ずしも最初の絶縁破壊電界強度の改善には結びつかず、コンディショニング処理後の絶縁破壊電界強度にその影響が現れることである。図9の説明で述べたように、繰り返し絶縁破壊後の電極表面は清浄となっていることから、予め電極表面を清浄化しておけば、最初の絶縁破壊電界が改善されることを期待したが、図10に示された試験結果は、その期待に反するものであった。この傾向・特性は、これまでの研究において殆どの場合で共通して見られるものであった⁽¹²⁾。

そこで、電極表面の清浄化の状態を調べるだけでなく、電界電子放出に影響を及ぼすと考えられる価電子帯のスペクトルの変化を調べ、計算された価電子帯の状態密度との比較を行った。図11にその結果を示す。(a)は陽極、(b)は陰極表面の結果である。同図において、状態密度曲線は、文献(13)に基づく計算結果と分解能を考慮した電子エネルギー分析器の透過関数との畳み込み積分を行って得られたものとなっている。まず、陽極については、500回の絶縁破壊前後で、価電子帯のスペクトルが束縛エネルギーの低い方へシフトし、理論曲線に一致してくるようになる。それに対して、陰極では、500回の絶縁破壊後にはスペクトルは束縛エネルギーが高い方へシフトし理論曲線から遠ざかっているように見える。このような価電子帯のスペクトルの変化は、コンディショニング後の絶縁破壊電界を決めている電子状態を反映しているものと考えられるが、今後の系統的な分析が望まれる。

5-2 チタン⁽¹⁴⁾

チタンは真空中の絶縁破壊電圧が比較的高い電極材料として知られている。そのチタンに適当な

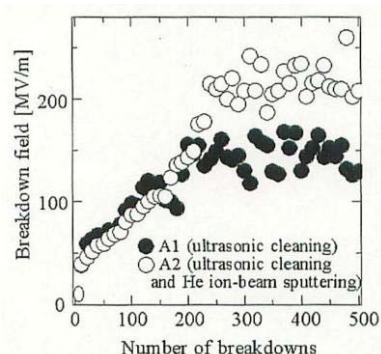


図10 500回絶縁破壊による真空中絶縁破壊電界の上昇(コンディショニング効果)と, *in situ* Heイオンビーム表面処理効果⁽¹¹⁾

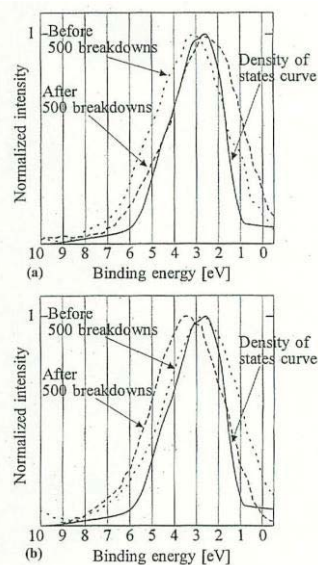


図11 XPSによる価電子帯のエネルギー・スペクトルと電子状態密度計算結果との比較⁽¹¹⁾。(a)は陽極、(b)は陰極である。

酸化処理を施すとガス放出速度を低減できるとする実験結果が報告されたので⁽¹⁵⁾, 酸化状態と真空中絶縁破壊特性との関係を調べる実験が行われた. 図12に酸化条件の違いと500回絶縁破壊試験前後のチタン電極表面状態変化が示されている⁽¹⁴⁾.

絶縁破壊試験前のスペクトルでは, MCP(メカノケミカルポリッシング)を施した電極を除き, いずれも C_{1s} と O_{1s} のピークが顕著であり, 特に C_{1s} のピークが極めて顕著であることが特徴的である. そして, 電極材料のチタンに起因するピークは非常に小さいことが分かる. また, MCP が施された電極では, 他の試料電極に比べて C_{1s} のピーク強度が低いものとなっている. 酸化処理が施されていない試料電極 A では, 自然酸化膜と汚染物に起因する O_{1s} および C_{1s} が主ピークとなっている. チタンは化学的に活性な材料であるので, 表面は容易に酸化され自然酸化膜が形成される. また, 融点が高い材料の精製過程では C の除去が難しく, 低融点材料に比較すると多量の C が含有されている場合が多い. 試料電極 A のスペクトルは, このような状況を反映していると言える. 酸化条件 400°C の試料電極 B では, 酸化処理のために O_{1s} のピークが顕著となり, C_{1s} のピーク強度が低下している. これは, 酸化処理により炭化水素系物質の汚染が除去されたことで C_{1s} のピーク強度が低下し, 酸化が進行したことで O_{1s} のピーク強度が増加したことを反映している. 試料電極 C では, C_{1s} が主ピークとなっている. 当初, 試料電極 B と同様のスペクトルで, O_{1s} のピーク強度が幾分少ないものになることが予想されたが, C_{1s} がメインピークとなっている. この電極の場合, 試料取り扱いの段階で何らかの炭化水素系物質が付着した可能性が考えられる. 試料電極 D では, 200°C 酸化処理の後, MCP 処理が施されたため, 酸化被膜層および汚染層が除去され, それにより O_{1s} および C_{1s} のピーク強度が低下している. 絶縁破壊試験後のスペクトルでは, C_{1s} のピークが極めて小さくなり, 電極素材に起因する Ti_{2p} ならびに Ti_{2s} が明瞭になっている.

図12の絶縁破壊試験前のスペクトルが示す初期表面状態を有する電極を用いて行われた絶縁破壊試験の結果を図13に示す. 各酸化条件に対して, (a)酸化処理なし, (b) 450°C 酸化処理, および(c) 200°C 酸化処理では, それぞれ3組の試料電極を, (d)MCP+ 200°C 酸化処理では4組の試料電極を用意した.

まず, それぞれの酸化条件の下で比較すると, 酸化条件が同じであれば(酸化処理なし含む), いずれも絶縁破壊回数の増加と共に同様の絶縁破壊電界強度の上昇傾向を示すことが分かる. 各酸化条件毎に初回の絶縁破壊電界強度の平均値を求めると, (a)については 130MV/m , (b) 126MV/m , (c) 172MV/m , (d) 160MV/m となり, 200°C での酸化条件((c), (d))の場合に, 他の酸化条件より良好な初回絶縁破壊電界強度が得られている. この酸化条件依存性は, 文献(15)の 200°C の酸化条件でガス放出速度が低くなる結果と対応している.

次に絶縁破壊電界強度の上昇が飽和した状態について見てみると, 総ての試料電極で 300MV/m 程度に達しており, 酸化条件の違いによる大きな差は見られない. しかし, 飽和に達するまでに必要な絶縁破壊回数は(d)の場合が最も少なく, 4組の試料の平均値を求めると53回となる. (b), (c)では, それぞれ136回, 203回となり, MCPの効果が認められる.

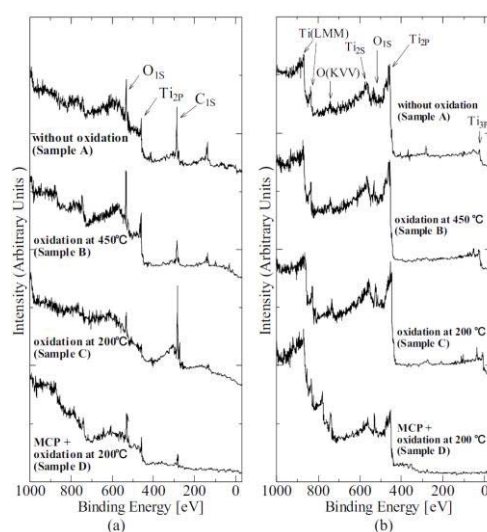


図12 チタン電極の XPS スペクトル⁽¹⁴⁾ (a) 絶縁破壊試験前 (b)500回絶縁破壊後

6. 真空中絶縁耐力向上に向けた取り組みと今後の課題

チタンで得られた絶縁破壊電界強度の値を無酸素銅の場合と比較すると、チタンの方が初回の絶縁破壊電界がかなり高いことが分かる。一方、コンディショニング後の絶縁破壊電界強度は、チタンの方が高いが、図10に示されるように、適切な表面処理が施されれば無酸素銅でもコンディショニング後の破壊電界がかなり改善される可能性がある。これまでに、さまざまな表面処理を施した場合の絶縁破壊電界強度への影響が調べられて来ている。

コンディショニング後の絶縁破壊は、主に電界電子放出に起因している⁽¹⁶⁾。図11に示されたように、電界電子放出に影響を及ぼすと考えられる価電子帯の電子状態は、繰り返し絶縁破壊により微妙に変化する。表面過程に関する理論は、そのほとんどが電界が印加されていない場合のものである。今後、真空中の絶縁破壊現象を考える上で、高電界下での表面過程の理論⁽¹⁷⁾や、第一原理計算⁽¹⁸⁾による電子状態の計算が、電子変化と絶縁破壊電界強度との関係を把握するための強力な手段となることが期待される。

7. あとがき

絶縁破壊現象は、装置の性能・信頼性を直接的に左右するものであるが、通常は殆ど目に触れることが無いので注目されることは決して多くない。その中でも真空中の絶縁破壊はさらに特殊な環境下での現象であるので、一般の目に触れることは無いが、宇宙機器、加速器、電力用遮断器等では、本質的にそれら機器の性能・信頼性を決める要素である。本稿では、これまで本学で行われてきた研究の一部を紹介した。多少なりともこの分野に目を向けていただければ幸いである。

謝辞

本研究を行うに当たり、装置の開発・製作、試料電極の準備、実験の遂行、成果の発表等で数え切れない程の多数の方々のご協力をいただいた。深く謝意を表したい。

文献

- (1) 中野義映編，“大学課程高電圧工学”（改訂 2 版），p.27，オーム社，1995.
- (2) P. A. Chatterton, “A Theoretical Study of Field Emission Initiated Vacuum Breakdown”, Proc. Phys. Soc. London, Vol.88, pp.231-245, 1966.

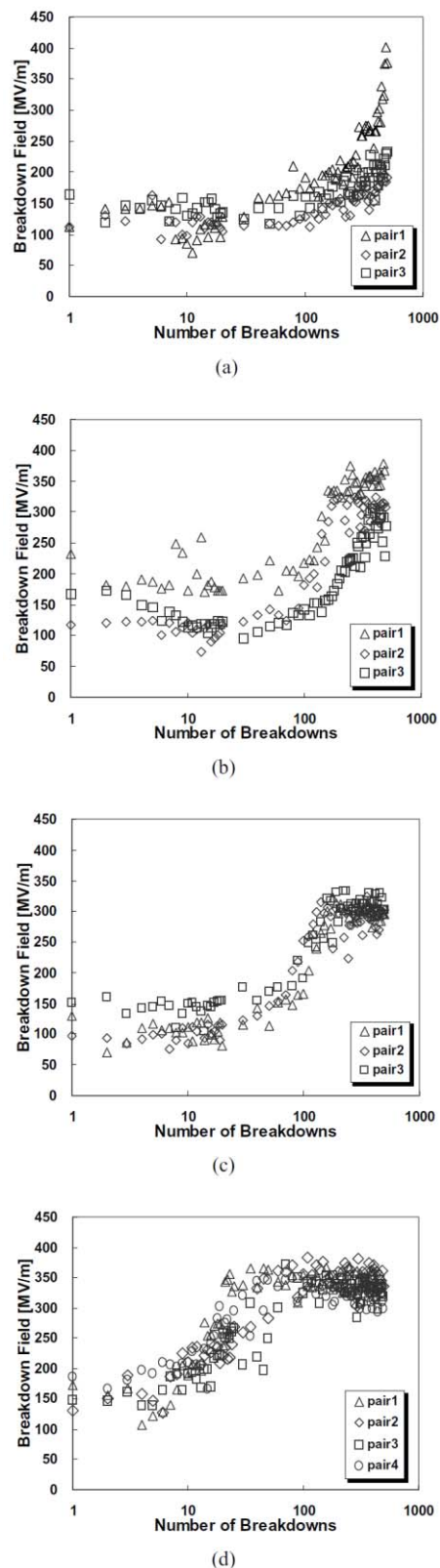


図13 チタン電極のコンディショニング特性⁽¹⁴⁾ (a) 酸化処理なし, (b) 450°C 酸化処理, (c) 200°C酸化処理, (d) メカノケミカルポリッシング(MCP) + 200°C酸化処理

- (3) L. Cranberg, “The Initiation of Electrical Breakdown in Vacuum”, J. Appl. Phys., Vol.23, pp.518-522, 1952.
- (4) S. Flügge ed., R.H. Good and E. W. Müller, “Handbuch der Physik, Band21 Elecktronen-Emission”, pp.176-231 Field Emission, Springer Verlag, Berlin, 1956.
- (5) D. Alpert, D. A. Lee, E. M. Lyman, and H. E. Tomaschke, “Initiation of Electrical Breakdown in Ultrahigh Vacuum”, J. Vac. Sci. Technol., Vol.1, pp.35-50, 1964.
- (6) R. Latham, “High Voltage Vacuum Insulation (BASIC CONCEPTS AND TECHNOLOGICAL PRACTICE)”, pp.128-154, Academic Press, London, 1995.
- (7) 日本化学会編, “化学総説 No.16 電子分光”, pp.11-30, 学会出版センター, 1977.
- (8) 相原惇一, 井口洋夫, 里子允敏, 菅野 暁, 中村正年, 石井武比古, 原田義也, 関 一彦著, “電子の分光”, pp.90-165, 共立化学ライブラリー16, 共立出版, 1978.
- (9) 文部省科学研究費補助金特定研究「原子過程科学の基礎」総括班(代表者:高柳和夫)編, 原子衝突ハンドブック 基礎篇(1980), 装置篇(1981), 技術篇(1982).
- (10) 南 茂夫編, “科学計測のための波形データ処理”, CQ 出版社, 1986, ならびに同出版社刊行雑誌トランジスター技術(多数).
- (11) K. Ohira, A. Iwai, S. Kobayashi, and Y. Saito, “Parameters Influencing Breakdown Characteristics of Vacuum Gaps during Spark Conditioning”, IEEE Trans. on Dielectrics and Electrical Insulation (DEI), Vol.6, No.4, pp.455-459, 1999.
- (12) S. Kobayashi, “Recent Experiments on Vacuum Breakdown of Oxygen-free Copper Electrodes”, IEEE Trans. DEI, Vol.4, No.6, pp.841-847, 1997.
- (13) 和光信也, “コンピュータで見る固体の中の電子”, 講談社, pp.4-11, 130-138, 1992.
- (14) Y. Ito, Y. Yamano, S. Kobayashi, and Y. Saito, “Vacuum Electrical Breakdown Characteristics and Surface Condition of Ti Electrodes with Oxidation Conditions”, IEEE Trans. DEI, Vol.13, No.1, pp.98-104, 2006.
- (15) 森本佳秀, 武村 厚, 室尾洋二, 魚田雅彦, 佐藤吉博, 齊藤芳男, “酸化処理を施したチタンのガス放出特性”, 真空, Vol.45, p43-47, 2002.
- (16) 岩井明信, 大平恵一, 小林信一, 齊藤芳男, “真空中繰り返し絶縁破壊による無酸素銅電極の表面状態および絶縁破壊前駆電流特性の変化”, 電気学会論文誌 A, Vol.119-A, No.2, pp.197-202, 1999.
- (17) 渡辺一之, “高電界下での表面過程”, 表面科学, Vol.14, N0.1, pp.48-52, 1993.
- (18) 例えば, 森川良忠, “第一原理電子状態計算の時代(連載の巻頭言)”, 表面科学, Vol.28, No.3, p.127, 2007.

ハライドクラスター錯体を触媒とする新規反応開発

Development of new reactions over halide cluster catalysts

理工学研究科物質科学部門 長島 佐代子, 千原 貞次

Graduate School of Science and Engineering

Sayoko Nagashima, Teiji Chihara

Abstract

Since the first report on MoCl_2 ($= [\text{Mo}_6\text{Cl}_8]\text{Cl}_2\text{Cl}_{4/2}$) in 1859, many halide clusters have been synthesized. As high temperatures (600–1000 °C) are generally required for synthesis of the halide clusters and they are thermally quite stable, attempts to utilize them as catalysts have not yet been made. We have been studying the application of the clusters to catalysis. When halide clusters were thermally activated in a gas stream, a hydroxo ligand and a coordinatively unsaturated site developed on the metal atom. The hydroxo ligand acted as a Brønsted acid to catalyze dehydration of alcohols, ring-attachment isomerization of dialkylbenzenes and methylation of toluene. The metal atom, which accepts some electrons from the halogen ligands and can be isoelectronic with the platinum group metals, catalyzed hydrogenation of alkenes and alkynes, dehydrogenation of cyclohexene and hydrogenolysis of ethylbenzene. In this review, we report on the activities of halide cluster catalysts.

ハライドクラスター錯体の触媒としての利用

クラスター錯体は単核金属錯体とバルク金属の中間に位置する化合物である。バルク金属のような多中心多電子系であり、かつ配位子をパラメーターに錯体設計が可能のため、触媒として用いた場合、新しい反応性が期待されている。金属が関与する触媒反応のうち半数以上で白金族金属が用いられていることから、白金族金属カルボニルクラスターを触媒として用いる試みが多くなされてきた。しかし、金属–金属結合 (80–120 kJ mol⁻¹) は金属–炭素結合 (150–190 kJ mol⁻¹) に比べ弱く、多くの場合 200 °C 以下でクラスター骨格が崩壊するため、カルボニルクラスターが骨格を保持したまま触媒として働いた例は少ない。

一方、ハライドクラスターやカルコゲニドクラスターのような無機クラスター錯体は 650 °C 以上の加熱により合成されることから、熱的安定性が期待出来る。また、こうして合成された固体のクラスターを配位子で切り出した独立したクラスターは分子またはイオン状態であるので、触媒のキャラクタリゼーションを行う際に分子解析の手法が適用出来る利点がある。

1859 年に最初に合成されたハライドクラスターである MoCl_2 は固体クラスターである (図 1)。6 個のモリブデン金属が正八面体を形成し、各面に塩素配位子が計 8 個強固に配位し、まるで 1 個の原子のような (Mo_6Cl_8^i) ($i = \text{inner}$) ブロックを形成している。この正八面体の 6 個の頂点に対し、2 個の末端配位塩素 Cl^a ($a = \text{au\ss}er, \text{outer}$) と 4 個の頂点間架橋配位子 Cl^{a-a} があり、固体クラスター $[(\text{Mo}_6\text{Cl}_8^i)\text{Cl}_2^a\text{Cl}_{4/2}^{a-a}]$ を形成している。これを塩酸から再結晶するとクラスターの切り出しが起き、分子性クラスター $(\text{H}_3\text{O})_2[(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{Cl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ が生成するが、徐々に昇温し 200 °C で長時間加熱すると $[(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と $[(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ を経て、最終的に元の固体クラスターに戻る (図

1). このように固体と分子またはイオン状態が存在することも、無機クラスター錯体の特徴である。

クラスターにはこのような物質群が存在するが、それらは触媒として使われたことが無かった。合成条件から推察される熱的安定性とその試みすら妨げていたことが考えられる。果たして触媒として機能するのか、さらに触媒として働くか

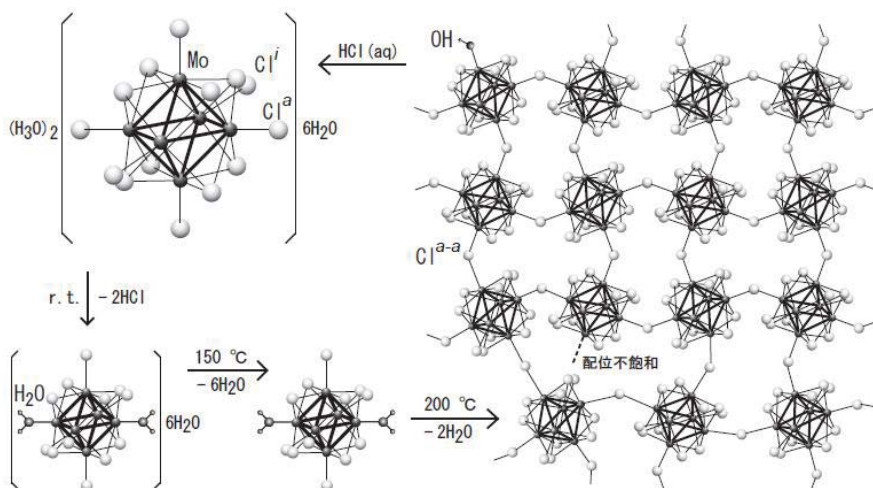


図1 分子および固体塩化モリブデンクラスター

ら、どのような反応を司るのか。比較的似た物質が触媒として利用されているならその情報を元に反応性を調べられるが、触媒としての前例が無い物質の場合それを調べる一般的な方法は知られていない。そこで、我々が手探りで行った触媒反応開発の経緯を記すとともに、現状を報告する。

反応探索

まず触媒の形態の選択である。分子性クラスターは溶液中で取り扱えるが、種類の豊富な固体クラスターの利用も考え、固体触媒として用いた。比表面積が約 $7 \text{ m}^2/\text{g}$ と小さいが、素性のはっきりした化合物、すなわち再結晶で得た十分に成長した結晶を砕き 150–200 メッシュにふるい分けたものを用いた。これにより、X 線解析やラマン分光、元素分析、熱分析などで情報が得やすいことに加え、無触媒での実験結果との比較解釈が容易である。化学種としては、空気や水に対し安定で取り扱いの容易な 5–7 族の Nb と Mo, Ta, W, Re の塩化物と適宜臭化物を調製した。予備的実験では、合成が比較的容易な塩化モリブデン $(\text{H}_3\text{O})_2[(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{Cl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と族が異なる金属のうち単位重量あたりの分子数が多い塩化ニオブ $[(\text{Nb}_6\text{Cl}_{12})\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を用いて反応のスクリーニングを行った。

反応を探索するにつれ頻度因子の小さな反応も見いだされたが、触媒活性の向上のために担体に担持することは、表面露出クラスターの数を増やせるため望ましい。それらについてはシリカゲル担持の触媒を用いて反応性を調べた。非晶質試料で金属濃度が低くても測定が出来る EXAFS については、担持触媒で調べた。また担持により色が薄くなることを利用し、ハメット指示薬を用いて酸強度、酸量の測定も行った。

反応系については、反応探索が効率よくできる気相パルス法でまず調べ、進行が認められた反応については流通系へ移行した。気相は反応に関与しないヘリウムを選択したが、クラスターが水素分子を解離して吸蔵するとの報告があることから、最も単純な試薬としての水素も並行して用いた。

合成された配位飽和のハライドクラスターはそのままでは触媒活性は無いため、何らかの活性化をしなければならない。液相反応の場合はたとえば塩基試薬による配位ハロゲンの除去を試みる方法があるが、気相反応では難しい。そこで流通反応系に触媒を設置し一旦解離した分子の再配位が起こりえないようにする一方、触媒活性が出現するまで徐々に過熱する方法をとった。

進行する触媒反応の探索は簡単な反応系の方が結果の解釈が容易なため、まず単一物質を原料に反応性を調べた。具体的な原料の選択に当たっては、官能基別物質分類を念頭に、融点や沸点、安定性などの取り扱いの容易さを考慮したうえで、いわば試薬棚の端から順に原料として用いた。

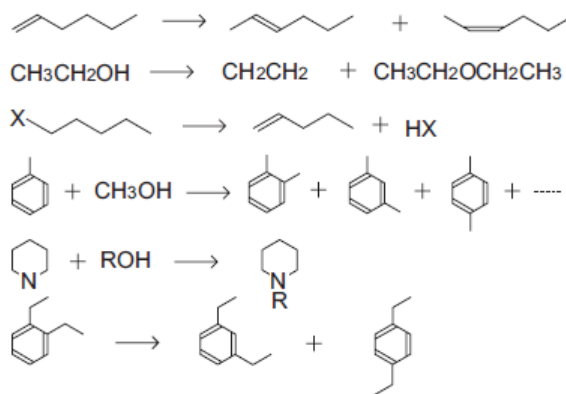
以上のもくろみのもと反応を試みた結果、触媒温度が $200 \text{ }^\circ\text{C}$ を超えると、1-ヘキセンの異性化による *cis*-および *trans*-2-ヘキセンの生成など触媒反応とみられる結果が顕著に観察された。

触媒反応例の集積と、帰納法

ハライドクラスターは触媒として機能することが明らかとなったが、その時点では一般的にどのような反応の触媒となるかは、活性点の素性が明らかでないので予測は不可能であった。そこで、更にいろいろな物質を原料とし進行する反応例を集積した。進行した反応例をスキーム 1, 2 に示す。

1 固体酸

スキーム 1 に示した反応は従来知られている反応と比較すると、酸触媒が行う反応である。そこで活性化による酸点の出現に焦点を絞り調べた。ピリジンにプロトン酸 (Brønsted 酸) が付加すると N-H 結合が生じ、ベンゼンに似た赤外スペクトルを与える。一方ピリジンが Lewis 酸と反応すると N で配位結合をするため、先程とは異なった赤外吸収を示す。活性化後のクラスターにピリジンを吸着させその赤外吸収を調べたところ、シリカゲル担持クラスターを活性化すると Brønsted 酸点が生じることが確認された。Lewis 酸点は無かった。



スキーム 1 酸触媒反応

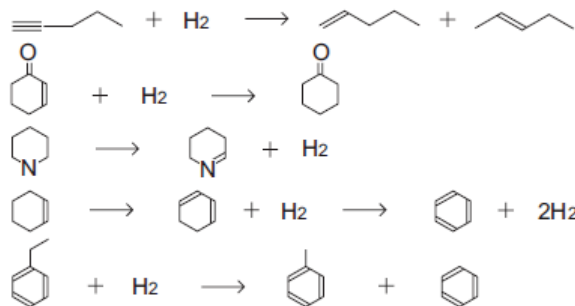
この酸点の出現に関しては、以下のように考えている。たとえばモリブデンクラスターを例にとると、200 °C 以上への急激な加熱を行った場合、塩化水素の発生が観測された。図 1 に示した固体クラスターが再生する脱水反応以外に塩化水素の発生が伴う式 1 に示した反応が進行したと考えられる。ここで生成したヒドロキソがプロトン酸として働いたと考えている (式 2, 図 1)。



つぎにハメット指示薬を用いた *n*-ブチルアミン滴定法で酸強度、酸量について調べたところ、クラスター 1 分子あたり 1 個の $H_0 \approx +1.5$ のリン酸程度の強度を持つ酸であることが分かった。分子性触媒であるため、固体酸のうち構造が不均質であるシリカアルミナに比べ、活性点の酸強度に分布はなく、単一であった。ハライドクラスター触媒は 400 °C 程度の高温に耐えることも明らかとなったが、この特徴を生かしてシクロヘキサノンオキシムを原料にベックマン転位を試みたところ、300 °C で最高活性を示し ϵ -カプロラクタムを生成した。この反応は比較的弱い酸のほうが好ましいことが知られている。また、アミン類のアルコールによるアルキル化は 200 °C から 400 °C にかけて選択的に進行したが、酸強度が非常に高い触媒の場合はアミンと安定な塩を形成し触媒サイクルが廻らない。

2 白金族金属類似

スキーム 2 に示した反応から、ハライドクラスターは分子状水素の活性化を伴う水素化や水素化分解、脱水素反応の触媒となったことが分かる。金属単体と比較すると、白金族金属を中心とする 8-10 族金属とレニウム、銅が水素化活性を持つ。水素はこれらの金属表面上に解離吸着し活性化される。このことから活性化されたクラスターでは金属が露出していることが考えられたので、一酸化炭素の吸着を行い確認した。シリカ



スキーム 2 水素の活性化を伴う白金族金属類似触媒反応

ゲルにモリブデンクラスターを 5% 担持して 400 °C で活性化した場合クラスター 1 分子あたり 0.17 モルの一酸化炭素が吸着することが分かった。図 1 に示したように、200 °C 以上では分子性クラスターに配位した水は脱離するが、近くに別のクラスターの末端配位塩素配位子 (Cl°) が無い場合は金属が配位不飽和のまま残り、表面に露出することが考えられ

る。モリブデン金属については、真空蒸着膜とした場合エチレンの水素を行うが、プロピレン以上のオレフィンに対する水素化活性は無い。クラスター中のモリブデン金属は、周期表で右方に位置する白金族金属と似た性質を獲得したと考えられる。

固体触媒では周期表を縦に見て、価電子が等しい金属に同じ反応性を期待する場合が多々ある。たとえば図 2 に示したように、Fe, Ru, Os はすべてアンモニア合成触媒となる。一方、錯体触媒では周期表を横に見て等電子的関係で考えることがある。

Wilkinson 錯体 $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ (Ph = フェニル) の水素化活性が発表された直後、 $[\text{RuClH}(\text{PPh}_3)_3]$ や $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ が水素化活性を持つことが報告された。Rh に比べ電子がひとつ少ない Ru が配位子から一個余

固体触媒は周期表を縦に見て (d 電子数が同じ)
錯体触媒は周期表を横に見る (等電子的関係)

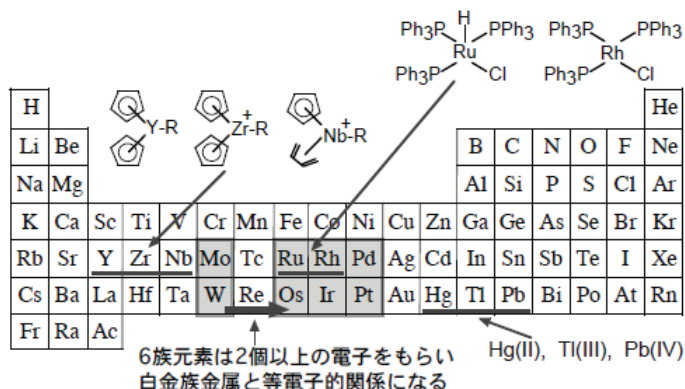
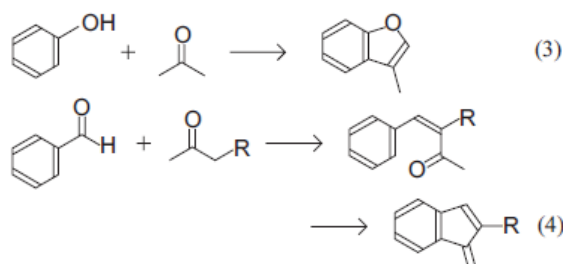


図 2 等電子的関係

分に電子をもらうと Rh と等電子的関係になり、水素化能を得たと考えられている。また $[\text{YCp}_2\text{R}]$ と $[\text{ZrCp}_2\text{R}]^+$, $[\text{NbCp}(\text{C}_4\text{H}_6)\text{R}]^+$ (Cp = シクロペンタジエニル, C_4H_6 = 1,3-ブタジエン, R = アルキル) の金属は等電子的関係にあり、オレフィン重合触媒となる。Hg(II), Tl(III), Pb(IV) は水溶液中ベンゼンのニトロ化触媒となる。以上の事実を踏まえ、クラスター中の Mo や W が配位子から 2 個以上の電子を獲得することにより白金族金属と等電子的になり、水素化活性が生じたと考えている。

3 特徴

このようにして反応性を調べることで、ハライドクラスターは 400 °C 程度まで耐えられる固体酸であり、水素活性化能を有することが分かった。さらなる反応探索の結果、新しい反応が見出された。フェノールとアセトン为原料にゼオライト触媒を用いると 150 °C でビスフェノール A が合成されるが、ハライドクラスター触媒では 350 °C 以上でベンゼン環の活性化を伴い 3-メチルベンゾフランが生成した(式 3)¹⁾。ベンズアルデヒドとメチルケ



トンの反応では、まずアルドール縮合が進行し不飽和ケトンが生成し、引き続きベンゼン環の水素の引き抜きを伴う脱水縮合を起こしインデンを生成した(式 4)²⁾。これらの反応は従来の酸触媒では考え難い C-H の活性化を伴う反応であり、ハライドクラスター触媒で初めて見つかった反応である。

まとめ

クラスターは多中心多電子系であるため、単核錯体には無い機能が期待されているが、その答えのひとつは性質の異なる活性点の共存であろう^{3), 4)}。硫酸を固定化した単純な酸である Nafion-H、酸性に加え酸化作用を持つヘテロポリ酸、形状選択性を持つゼオライトなど高温使用に耐える代表的固体酸触媒と比較し、新たな高温安定型固体酸触媒として位置付けることができる。

参考文献

1. Nagashima, S., et al., *Chem. Eng. J.*, **161**, 384–387 (2010).
2. Kamiguchi, S., et al., *J. Mol. Catal. A*, **255**, 117–122 (2006).
3. 上口 賢, 長島佐代子, 千原貞次, *触媒*, **49**, 554-559 (2007).
4. 長島佐代子, 上口 賢, 千原貞次, *PETROTECH*, **33**, 52-57 (2010).

「高感度化核磁気共鳴分子構造解析システム」の復旧

科学分析支援センター 藤原隆司

表題の「高感度化核磁気共鳴分子構造解析システム」は平成4年に設置された既存の核磁気共鳴装置(NMR, ブルカー・バイオスピン DRX400)に、平成20年度にクライオプローブを装着し、高感度化核磁気共鳴分子構造解析システムとして生まれ変わったシステムであった。これは既存の核磁気共鳴装置に比べて2倍程度の磁場強度を持つ超伝導磁石に相当する感度が得られ、低濃度の試料測定が可能となるばかりでなく、通常の試料測定でも測定時間の迅速化をもたらす事が可能となり、設置後は数多くのユーザーの研究・教育に活用されてきた。

しかし、平成23年3月11日午後発生した東北地方太平洋沖地震の地震動によって超伝導磁石などが著しく損傷を受け使用不能となった。残りの超伝導磁石3台(300, 500, 500 MHz)に関しては平成21年度に全て新しい超伝導磁石に更新されていたもので、シムが多少ずれていただけで地震動の大きな影響はなかったのは幸いであった(センターにおける東北地方太平洋沖地震の被害に関しては CACS フォーラム No.2 に詳しく述べてある)。

非常に利用者数が多い装置であることや、上述のように、高感度測定が可能な本センター唯一の装置であるため、学長はじめ大学執行部のご配慮、ユーザーの先生方のご尽力のおかげで高感度化核磁気共鳴分子構造解析システムの復旧が学内措置にて行われることが早急に決定された(その後、政府による復旧予算によって措置されることとなった)。ブルカー・バイオスピン社の協力もあって、平成23年12月にはマグネットの設置が行われ、新たな超伝導磁石にクライオプローブが接続され「高感度化核磁気共鳴分子構造解析システム」が復旧することとなった(センターでの略称は AV400Cryo)。

このクライオプローブはクライオプラットフォームという閉鎖循環冷却システムによって冷却ヘリウムガスを流し、熱雑音を軽減するため RF コイル及びプリアンプを極低温(約 20K)に保っている。これは1次チャンバーに圧入されたヘリウムガスが、2次チャンバーで膨張する際の吸熱を用いて冷却するというシステムである。この低温ヘリウムガス(約 20K)によって RF コイルとプリアンプを極低温まで冷却している。さらに RF コイルを真空断熱する事で、試料は室温付近の温度で測定することが可能となっている。

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。従来の DRX 分光計に比べるとクライオプローブの性能をさらに発揮することが期待される。また、超伝導磁石は最新の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構造になっており、従来設置されていた 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。今回設置された超伝導磁石は最新の Ascend400 となっている。測定・解析プログラムは Topspin Ver.3 となったが、GUI は他の3機種 of Topspin Ver.2 と同様のものを用いており、ユーザーが違和感を抱くことは無いであろう。また本システムのプローブは4核測定が可能なタイプ(QNP プローブ)であり、水素核(^1H)、炭素核(^{13}C)、窒素核(^{15}N)、リン核(^{31}P)が測定可能な核種である。図1に復旧したシステム概観を示した。



図1 復旧した高感度化核磁気共鳴分子構造解析システム概観

(右:分光器, 中央:超伝導磁石, 左:クライオプラットフォーム)

奥に AV300 の超伝導磁石が見える

また、実際に得られたスペクトルの例として、図 2 に本システムで測定したアルカロイドの一種であるキニーネ (Quinine) の INADEQUATE スペクトルを示した。INADEQUATE とは Incredible Natural Abundance Double QUAntum Transfer Experiment のアクロニムで、 ^{13}C 間の結合を観測する測定法である。 ^{13}C 間の結合情報からその構造を明らかにすることが可能になる。しかし、 ^{13}C の天然存在比は 1.1% であることから ^{13}C 同士が結合を持つ可能性は 1 万分の 1 程度と極めて低いため、従来の装置では同位体標識を行うか、あるいは非常に高い濃度の試料を用いない限り、実際上の観測は難しい (inadequate, 「不十分な」という意味がこめられている)。しかし、高感度化核磁気共鳴分子構造解析システムでは 30mg 程度の試料を用いて約 15 時間の積算時間 (いわゆるオーバーナイト測定程度) で十分なスペクトルが得られた。このことは生命科学や物質・材料科学において必要とされる低濃度での試料測定や二次元測定などに非常に強力なツールであることがわかる。

最後に、本システムを含む NMR はセンター設置機器の中でも利用者数が非常に多い装置であるが、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ている。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。

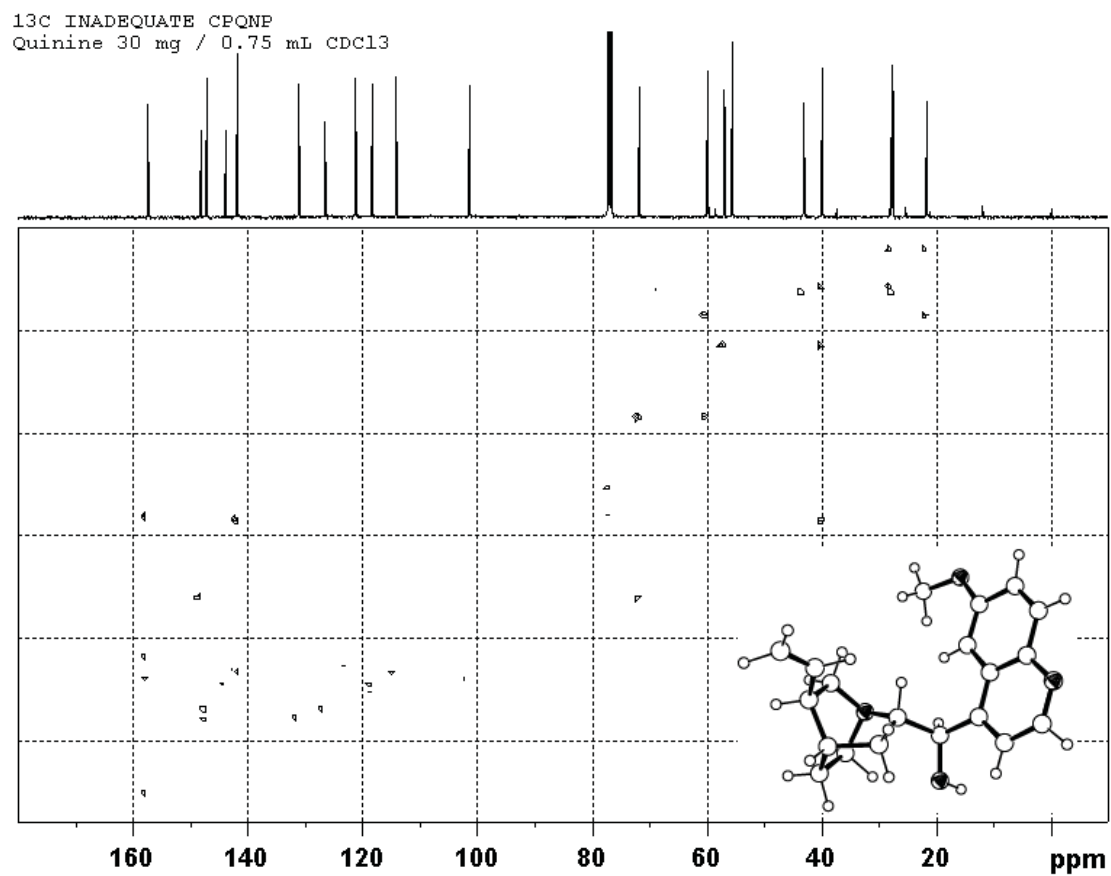


図2 Quinine の INADEQUATE スペクトルと立体構造

(AV400Cryo, 試料: Quinine 30 mg / 0.75 mL CDCl₃, 積算約 15 時間)

《セミナー》

半導体シーケンサ Ion Torrent セミナー

科学分析支援センター 畠山 晋

開催日:平成 23 年 5 月 18 日(水) 14:40~16:10

ご協力:ライフテクノロジーズジャパン株式会社

出席: 14 名

内容:イオントレント(Ion Torrent)という新しい技術は、DNA 複製時に放出される水素イオンを半導体センサーで直接かつリアルタイムに検出し、大規模に塩基配列を並列解析するものである。今やハイスループットな塩基配列解析技術は革新的な進歩を遂げ、ギガシーケンシングが身近になったと言うものの、機器の本体価格、そして何よりランニングコストが高価であるために、導入に踏み込むことができない施設も多い。その点において、イオントレントは、水素イオンを検出するという、最もシンプルな配列決定法であるために、ギガシーケンシングはもとより、従来の DNA シーケンサーにおいて必要であった蛍光標識、光学系、スキャニングを要しないという画期的なシステムである。これによって、低コストな解析が実現できるのである。今回のセミナーでは、特にイオントレントという解析技術の原理に参加者の興味が集中し、活発な質疑応答が行なわれた。



科学分析支援センター



ライフテクノロジーズ 半導体シーケンサ Ion Torrent セミナー

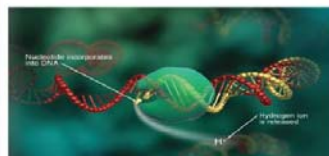
- 日 時 : 2011 年 5 月 18 日(水) 14:40 ~ 16:10
- 場 所 : 科学分析支援センター 3F 会議室
- 講 師 : ライフテクノロジーズジャパン株式会社
テクニカルサポート部 板倉文子氏

※ 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

Ion Torrent の技術は、DNA 複製時に放出される水素イオンを半導体センサーでダイレクトかつリアルタイムに検出し、大規模に並列解析を行なうものです。

水素イオンを検出するという、最もシンプルな配列決定法であるため、蛍光標識、光学系、スキャニングを必要としません。これにより、低コストな解析が可能になりました。



● 内容

- ◆ Ion Torrent の原理
- ◆ 解析の実際
- ◆ 次世代シーケンサー (ギガシーケンス) との相違とは
- ◆ 遺伝子研究のワークフロー
- ◆ 質疑応答

<http://www.lifetechnologies.co.jp>

セミナーお申し込み:
・科学分析支援センター 内 5102



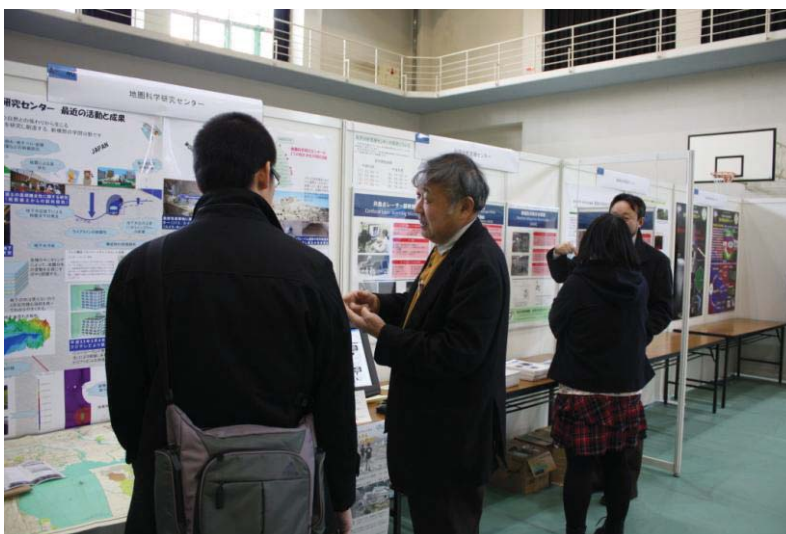
お問い合わせ先:
・科学分析支援センター 畠山 晋 内 4346
・ライフテクノロジーズジャパン株式会社
営業部 東日本 2 龍崎大輔
TEL: 0120-477-392 (テクニカルサポート部)

《セミナー》

埼玉大学研究紹介フェア ～「まるごと、埼玉大学の日」

科学分析支援センター 畠山 晋

埼玉大学の主催により、講演会や展示会を中心とした「埼玉大学研究紹介フェア」が、平成 24 年 3 月 16 日(金)に開催された。この催しは、埼玉大学の理工系のみならず、人文・社会科学系を含めて、すべての学部における研究成果の紹介を通じて、埼玉県内を中心とした企業等と埼玉大学の連携推進を図るものである。当日は、県内外の企業の方々、埼玉大学の教員・学生、そして高校生ら、多くの参加があった。小型電気自動車の試乗会、介護ロボットの実演、ガラス細工の実演など、参加者の興味を惹くさまざまなイベントにもぎわいを見せていた。科学分析支援センターは約80出展された研究ブースの一つとして、センターの機器の紹介パネルの展示を行い、ブースを訪れた参加者に対して、科学分析支援センターのあらましなどについての説明を行なった。



廃液処理施設だより

科学分析支援センター 三田 和義, 道村 真司

科学分析支援センターの廃液処理では実験系廃棄物の回収・処理, 感染性廃棄物の回収と構内排水の水質検査を行っています。廃液処理関連の活動状況や廃液の回収量, 排水の分析結果などをForumの誌面にて報告させていただきます。次ページは平成23年度の活動状況をまとめたものです。毎月2000Lほどの廃液の回収を行い, 学内19カ所にある実験排水系の採水升の水質検査および学外へ出る最終放流口において月2回の水質検査と水温, pHを毎日測定しています。また埼玉大学が加入している大学等環境安全協議会の総会や研修会・セミナー等へ積極的に参加することで, 水質改善, 特別管理産業廃棄物等に対する意識の向上をはかっています。12月に行われた岡山大学での大学等環境安全協議会の研修会席上で本学と委託処理契約をしているアサヒブリテック(株)の方にお会いすることができたので, 産業廃棄物のセミナー講演を依頼したところ, 快諾していただきました。今後埼玉大学において廃棄物に関するセミナーを計画しています。

図1は過去20数年間の無機系・有機系廃液回収量の推移, 図2は最近5年間(2007-11年度)の有機廃液の回収量を月別で表したものです。表1はさいたま市が大学の最終放流口で検査した水質の結果です。表中の最後の行はさいたま市の排除基準値で, それを超えた場合には, 市より警告を受け, 改善処置をしなければなりません。そうならないように, 最終放流口を含めた採水箇所(20カ所)においても毎月水質検査を行っているところです。昨年度は, 学内の採水所において有害金属類が1回, VOC(揮発性有機化合物)が2回基準値を大幅に超える事故が発生してしまいました。当該所に関連する各学科にはセンター長より注意・警告の文を出しているのですがいっこうに改善されません。また, 最終放流口のpHにおきましても, 基準値5超9未満のところ8.8以上という危険な状態が1月から3月にかけて頻繁に発生していました(図3)。最終放流口において基準値超過が頻繁に発生すると, 市からの厳しい指導を受けるだけでなく教育・研究に多大の影響を受ける事になり, さらに大学のイメージダウンともなりかねません。大事に至らないために日頃より「絶対に試薬は流しに流さない」ように実験に際しては十分注意していただくようお願いいたします。特に学生への周知徹底をお願いいたします。

次に実験廃液関連ですが, 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。

現在有機系廃液は, ここ数年18,000L位で推移していますが, センターHPのサービス→実験系廃棄物回収→廃液排出量の減量化及び安全対策を参考に今後も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。

平成 23 年度 環境分析分野(廃液処理施設)活動

[施設見学]

平成 23 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 23 年

2 月 2 日 第 1 回無機系廃液処理 1663 L 3 月 30 日まで

有機系廃液

平成 23 年

6 月 28 日	第 1 回	有機系廃液外注委託処理	有機系廃液	4436 L	固形物	233 kg
8 月 4 日	第 2 回	有機系廃液外注委託処理	有機系廃液	1367 L	固形物	65 kg
9 月 2 日	第 3 回	有機系廃液外注委託処理	有機系廃液	671 L	固形物	195 kg
9 月 22 日	第 4 回	有機系廃液外注委託処理	有機系廃液	1235 L	固形物	72 kg
11 月 7 日	第 5 回	有機系廃液外注委託処理	有機系廃液	2454 L	固形物	114 kg
12 月 2 日	第 6 回	有機系廃液外注委託処理	有機系廃液	1842 L	固形物	92 kg
12 月 22 日	第 7 回	有機系廃液外注委託処理	有機系廃液	1217 L	固形物	156 kg

平成 23 年

2 月 10 日	第 8 回	有機系廃液外注委託処理	有機系廃液	1995 L	固形物	111 kg
3 月 2 日	第 9 回	有機系廃液外注委託処理	有機系廃液	750 L	固形物	49 kg
3 月 22 日	第 10 回	有機系廃液外注委託処理	有機系廃液	961 L	固形物	56 kg

[その他]

4 月 14 日 第 1 回 廃液処理説明会 96 名
 4 月 19 日 第 2 回 廃液処理説明会 58 名
 7 月 27 ～29 日 第 27 回大学等環境安全協議会・技術分科会参加
 12 月 7 ～9 日 第 29 回大学等環境安全協議会総会・研修会参加

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 10 日までに報告

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)

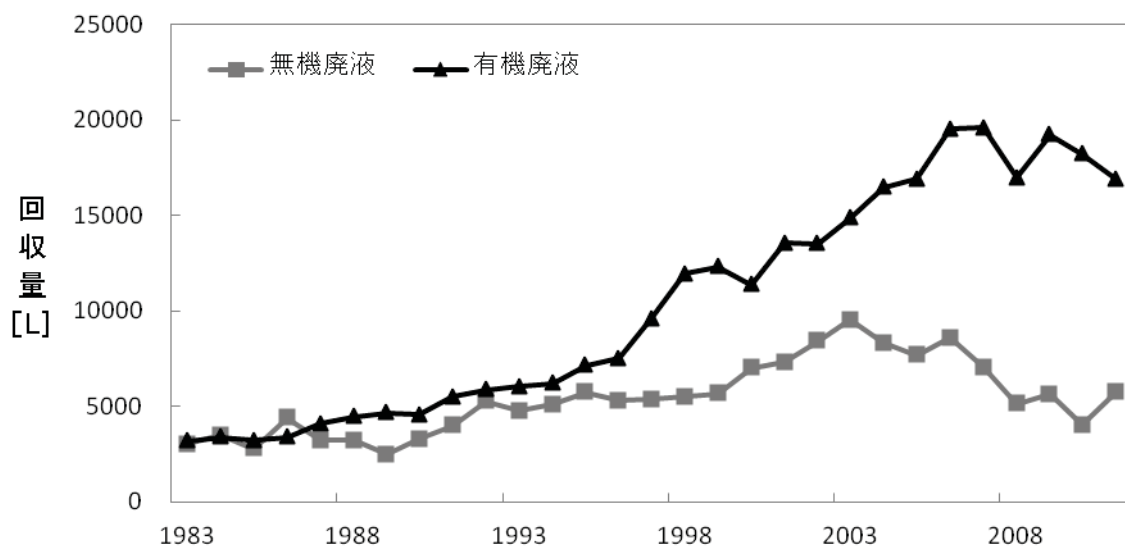


図1 無機系・有機系廃液の回収量

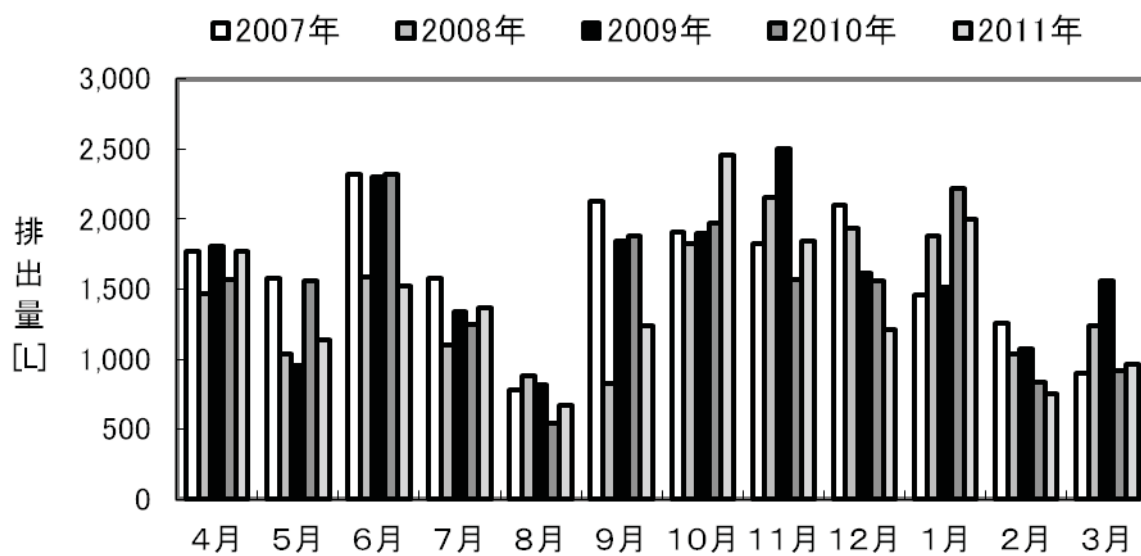


図2 有機廃液の回収量

平成 23 年度 さいたま市による排除下水の検査結果

◎ 採水場所：埼玉大学下水道最終放流口

単位：pHを除いてmg／ℓ

採水年月日	8 月 26 日	12 月 14 日	3 月 12 日	排除基準値
採水時間	11:45	13:55	14:05	
アンモニア性窒素等	8.0	21.0	19.0	380 未満
水素イオン濃度(pH)	7.4	8.7	8.3	5 超 9 未満
生物化学的酸素要求量(BOD)				600 未満
浮遊物質(SS)				600 未満
ノルマルヘキサン(動植物)				30 以下
窒素含有量	22.0	63.0	49.0	240 未満
燐含有量	2.00	5.40	3.40	32 未満
沃素消費量	11.0	31.0	15.0	220 未満
カドミウム及びその化合物	0.01 以下	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	0.10 以下	1 以下
有機燐化合物				1 以下
鉛及びその化合物	0.010 以下	0.010 以下	0.010 以下	0.1 以下
六価クロム化合物	0.05 以下	0.05 以下	0.05 以下	0.5 以下
砒素及びその化合物	0.010 以下	0.010 以下	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	0.0005 以下	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	0.0300 以下	0.3 以下
テトラクロロエチレン	0.0100 以下	0.0100 以下	0.0100 以下	0.1 以下
ジクロロメタン	0.0200 以下	0.0200 以下	0.0200 以下	0.2 以下
四塩化炭素				0.02 以下
ベンゼン	0.0100 以下	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	0.010 以下	0.010 以下	0.1 以下
フェノール類	0.050 以下	0.050 以下	0.050 以下	5 以下
銅及びその化合物	0.10 以下	0.10 以下	0.10 以下	3 以下
亜鉛及びその化合物	0.20	0.10 以下	0.10 以下	2 以下
溶解性鉄及びその化合物	1.0 以下	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	0.1 以下	0.1 以下	0.1 以下	10 以下
クロム及びその化合物	0.05 以下	0.05 以下	0.05 以下	2 以下
ほう素及びその化合物	1.00 以下	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	0.80 以下	8 以下

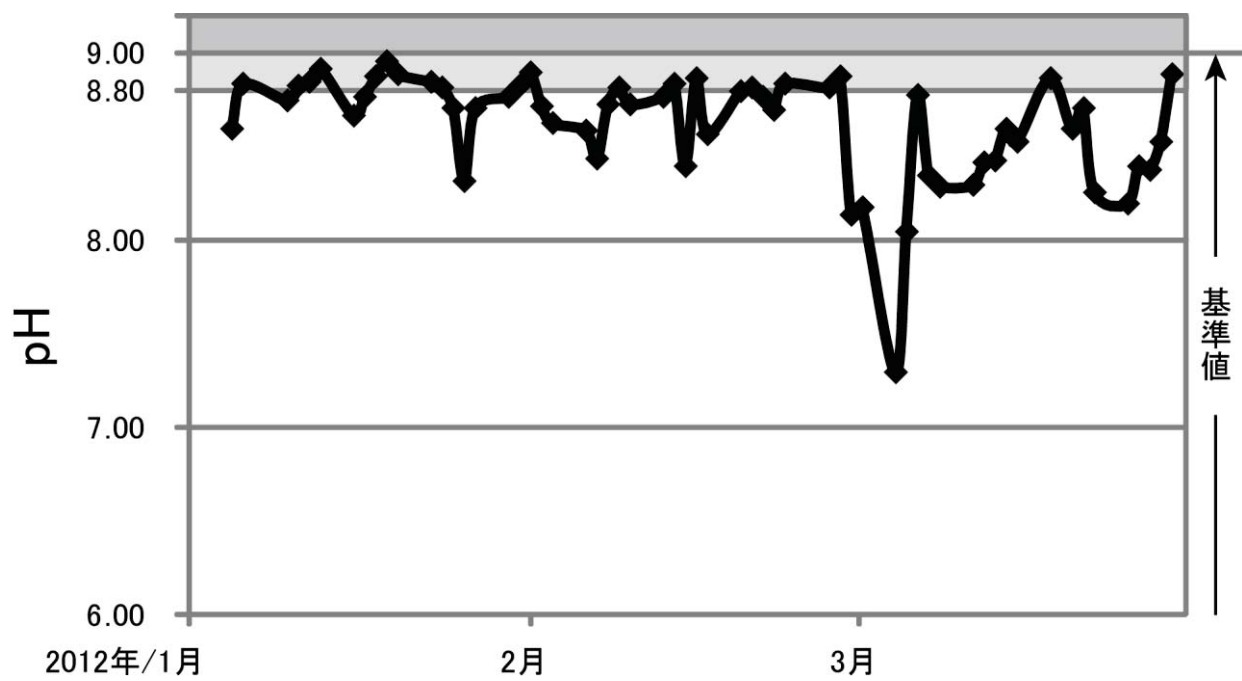


図3 最終放流口のpH 測定結果

平成23年度動物慰霊式

科学分析支援センター 畠山 晋

平成23年度埼玉大学実験動物慰霊式が10月11日(火)14時40分から理学部2号館第一会議室において行われました。主催は埼玉大学、動物飼育室の維持管理業務を行なっている科学分析支援センターが式の次第を取り仕切りました。教育および研究の目的で実験動物を使用している方々、総合研究機構に属する教職員、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85名の参加者がありました。

式は、畠山晋講師(科学分析支援センター、埼玉大学動物実験委員会委員)の開式のことばによって開かれ、小林哲也教授(埼玉大学動物実験委員会委員長)のあいさつがありました。動物愛護法の見直しを迎え、動物実験を実際に行なっている我々は、改めて動物愛護について深く考え、実験の犠牲になった動物に対して深い敬意を払うべきであると述べ、あいさつを終えました。続いて動物飼育室の利用者を代表して大倉正道准教授(脳科学融合研究センター)より慰霊のことばが捧げられました。犠牲になった実験動物の御霊に報いるためにも、今後も動物実験規則ならびに動物実験に関する3Rの原則、すなわち代替法の利用、使用数の削減、および苦痛の軽減に基づいた、適正な動物の飼養、保管、実験の実施に努め、実験動物の尊い犠牲の上に得られた貴重な情報を、社会に貢献できる成果として発表し、還元することに務めることが、動物の御霊にとって最大の供養になると信じます、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と安らかな眠りを祈りました。最後に石井昭彦・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。実験動物を扱っている教職員・学生は、動物実験の意味と意義を深く考えた上で、実験に供される動物に対する畏敬の念を持つとともに、最大の効果を上げられるように実験手技の向上に努めなければならないという思いを新たにしました。

今回の慰霊式から、動物慰霊牌が献花台に置かれました。慰霊牌を設置することが必ずしも重要であるとは言えませんが、少しでも実験の犠牲になる動物のことを考える一助になれば幸いです。埼玉大学の動物実験に関する整備はまだまだ途上ですが、実際に動物実験を行なう方々の意識が伴うことが重要です。これからも、動物実験委員会、そして動物実験実施者の皆さんと、動物実験がより良い環境で行なわれて、埼玉大学から優れた成果が発信できるように、引き続き努力を重ねたいと感じています。

平成 23 年科学分析支援センター機器使用研究実績

理学部 物理学科

Kosaka M, Shida Y, Imanari A, Katano S, Ohoyama K, Onodera H. Spontaneous strain in ferroquadrupolar phase of TmAu₂. *Journal of Physics: Conference Series*. **2011**;273: 012137/1–012137/4.

理学部 基礎化学科

Fukuda T, Takagi K, Asano T, Honda Z, Kamata N, Ueno K, Shirai H, Ju J, Yamagata Y, Tajima Y. Bulk heterojunction organic photovoltaic cell fabricated by the electrospray deposition method using mixed organic solvent. *Physica Status Solidi RRL: Rapid Research Letters*. **2011**;5(7):229–31.

Gohdo M, Takamasu T, Wakasa M. Photochemical primary process of photo-Fries rearrangement reaction of 1-naphthyl acetate as studied by MFE probe. *Physical chemistry chemical physics : PCCP*. **2011**;13(2):755–61.

Hasegawa T, Akutsu K, Kishi Y, Nakamura K. Constituents of the green tea seeds of *Camellia sinensis*. *Natural product communications*. **2011**;6(3):371–4.

Hasegawa T, Toriyama T, Ohshima N, Tajima Y, Mimura I, Hirota K, Nagasaki Y, Yamada H. Isolation of new constituents with a formyl group from the heartwood of *Santalum album* L. *Flavour and Fragrance Journal*. **2011**;26(2):98–100.

Toshio Hasegawa, Yasuhiro Kishi, Yuri Kato, Kensuke Akutsu, Daisuke Jingu, Atsushi Takahashi. Eri Tanaka, Kenta Nakajima, Tatsuo Matsumoto. Comparison between Aroma Profiles of Green Tea Leaves and Black Tea Leaves Derived from ‘Sayamakaori’. *Proceedings of ICOS 2010*, **2011**.

Toshio Hasegawa, Akiko Kikuchi, Hideo Yamada. Stereochemical Structure and Thermal Change of Frankincense Constituents in Hexane Extract. *J. Ess. Oil Res. 2011 ISEO Abstracts*, **2011**, 8.

Ino T, Hayashi T, Ueno K, Shirai H. Atmospheric-pressure argon plasma etching of spin-coated 3,4-polyethylenedioxythiophene:polystyrenesulfonic acid (PEDOT:PSS) films for copper phthalocyanine (CuPc)/C60 heterojunction thin-film solar cells. *Thin Solid Films*. **2011**;519(20):6834–9.

Ishii A, Asajima K, Toda T, Nakata N. Synthesis of titanium(IV) and zirconium(IV) complexes with an [OSSO]-type bis(phenolate) ligand bearing a trans-Cyclohexane-1,2-diyl ring and 1-hexene polymerization. *Organometallics*. **2011**;30(11):2947–56.

Ishii A, Asami S, Fujiwara Y, Ono A, Nakata N. Syntheses, structures, and complexation of cis- and trans-cycloheptane-1,2-diyl-fused crown thioethers ([12]ansS4). *Heteroatom Chemistry*. **2011**;22(3-4): 388–96.

Ishii A, Toda T, Nakata N, Matsuo T. Coordination chemistry and organic synthesis utilizing cycloalkane-1,2-dithiol. *Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements*. **2011**;186(5):1169–74.

Ishii A, Yamaguchi Y, Nakata N. Fluorescent 3-methylene-2,3-dihydrochalcogenophenes incorporated in a rigid dibenzobarrelelene skeleton. *Organic letters*. **2011**;13(14):3702–5.

Kato M, Hida K, Fujihara T, Nagasawa A. Ferromagnetic Spin Ladder System: Stack of Chlorido-Bridged Dinuclear Copper(II) Complexes with 2-Methylisothiazol-3(2H)-one. *European Journal of Inorganic Chemistry*. **2011**;(4):495–502.

Kato M, Izuka S, Fujihara T, Nagasawa A, Kawai S, Tanaka T, Takayanagi T. Electronic structure calculation study of metal complexes with a phytosiderophore mugineic acid. *Inorganica Chimica Acta*. **2011**;370(1):304–10.

Kato S, Ishikawa R, Kubo Y, Shirai H, Ueno K. Efficient organic photovoltaic cells using hole-transporting MoO₃ buffer layers converted from solution-processed MoS₂ films. *Japanese Journal of Applied Physics*. **2011**;50(7, Pt. 1):071604/1–071604/5.

Kuwabara T, Saito M. 1,1'-Di-tert-butyl-2,2',3,3',4,4',5,5'-octa-ethyl-1,1'-bis-tannole. *Acta crystallographica. Section E, Structure reports online*. **2011**;67(Pt 7):m949.

Machiguchi T, Hasegawa T, Saitoh H, Yamabe S, Yamazaki S. Solid-state thiotropolone: an extremely rapid intramolecular proton transfer. *The Journal of organic chemistry*. **2011**;76(13):5457–60.

Murata R, Yago T, Wakasa M. Cyclization reaction of diarylethene through the triplet excited state. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. **2011**;84(12):1336–8.

Nakata N, Fukazawa S, Kato N, Ishii A. Palladium(II) Hydrido Complexes Having a Primary Silyl or Germyl Ligand: Synthesis, Crystal Structures, and Dynamic Behavior. *Organometallics*. **2011**;30(17): 4490–3.

Nakata N, Toda T, Ishii A. Recent advances in the chemistry of Group 4 metal complexes incorporating [OSSO]-type bis(phenolato) ligands as post-metallocene catalysts. *Polymer Chemistry*. **2011**;2(8):1597–610.

Nakata N, Toda T, Matsuo T, Ishii A, Titanium Complexes Supported by an [OSSO]-Type Bis(phenolato) Ligand Based on trans-Cyclooctanedily Platform: Synthesis, Structures, and 1-Hexene Polymerization. *Inorg. Chem.* **2011**; 51(30): 274–281.

Saito M, Kuwabara T, Ishimura K, Nagase S. Synthesis of a novel lithocene that has aromatic-like nature with nonaromatic rings. *Chemistry, an Asian journal*. **2011**;6(11):2907–10.

Tanaka M, Yago T, Sakaguchi Y, Takamasu T, Wakasa M. Magnetic field effects on hydrogen abstraction of thiobenzophenone as a probe of microviscosity. *The journal of physical chemistry. B*. **2011**;115(9):1936–43.

Tanikawa T, Saito M, Guo JD, Nagase S. Synthesis, structures and optical properties of trisilasumanene and its related compounds. *Organic & biomolecular chemistry*. **2011**;9(6):1731–5.

Toda T, Nakata N, Matsuo T, Ishii A. Synthesis and structures of dialkyl zirconium complexes with an [OSSO]-type bis(phenolate) ligand bearing a trans-1,2-cyclooctanedilylbis(thio) unit. *Journal of Organometallic Chemistry*. **2011**;696(6):1258–61.

Yago T, Hamasaki A, Tanaka M, Takamasu T, Wakasa M. Magnetic Field Effects on Photochemical Reactions in Ionic Liquids with Short Alkyl Chains. *Journal of Physical Chemistry C*. **2011**;115(43): 21063–71.

Yago T, Wakasa M. Nanoscale Structure of Ionic Liquid and Diffusion Process as Studied by the MFE Probe. *Journal of Physical Chemistry C*. **2011**;115(6):2673–8.

Yasuhisa Yamamura, Aruto Horikoshi, Syuma Yasuzuka, Hideki Saitoh and Kazuya Saito. Negative thermal expansion emerging upon structural phase transition in ZrV_2O_7 and HfV_2O_7 . *Dalton Trans.*, **2011**, 40, 2242-2248.

理学部 分子生物学科

Kotake T, Aohara T, Hirano K, Sato A, Kaneko Y, Tsumuraya Y, Takatsuji H, Kawasaki S. Rice Brittle culm 6 encodes a dominant-negative form of CesA protein that perturbs cellulose synthesis in secondary cell walls. *Journal of experimental botany*. **2011**;62(6):2053–62.

Nishiyama Y, Allakhverdiev SI, Murata N. Protein synthesis is the primary target of reactive oxygen species in the photoinhibition of photosystem II. *Physiologia Plantarum*. **2011**;142(1):35–46.

Yamaoka Y, Yu Y, Mizoi J, Fujiki Y, Saito K, Nishijima M, Lee Y, Nishida I. PHOSPHATIDYLSERINE SYNTHASE1 is required for microspore development in *Arabidopsis thaliana*. *Plant Journal*. **2011**;67(4): 648–61.

Matsuoka S, Hashimoto M, Kamiya Y, Miyazawa T, Ishikawa K, Hara H, Matsumoto K. The *Bacillus subtilis* essential gene *dgkB* is dispensable in mutants with defective lipoteichoic acid synthesis. *Genes & genetic systems*. **2011**;86(6):365–76.

Inoue S, Ejima K, Iwai E, Hayashi H, Appel J, Tyystjarvi E, Murata N, Nishiyama Y. Protection by α -tocopherol of the repair of photosystem II during photoinhibition in *Synechocystis* sp. PCC 6803. *Biochimica et biophysica acta*. **2011**;1807(2):236–41.

Kotake T, Hirata N, Degi Y, Ishiguro M, Kitazawa K, Takata R, Ichinose H, Kaneko S, Igarashi K, Samejima M, Tsumuraya Y. Endo- β -1,3-galactanase from Winter Mushroom *Flammulina velutipes*. *Journal of Biological Chemistry*. **2011**;286(31):27848–54.

理学部 生体制御学科

Oh-ye Y, Inoue Y, Moriyasu Y. Detecting autophagy in *Arabidopsis* roots by membrane-permeable cysteine protease inhibitor E-64d and endocytosis tracer FM4-64. *Plant signaling & behavior*. **2011**;6(12):1946–9.

Takatsuka C, Inoue Y, Higuchi T, Hillmer S, Robinson DG, Moriyasu Y. Autophagy in tobacco BY-2 cells cultured under sucrose starvation conditions: isolation of the autolysosome and its characterization. *Plant & cell physiology*. **2011**;52(12):2074–87.

Tsukahara S, Tsuda MC, Kurihara R, Kato Y, Kuroda Y, Nakata M, Xiao K, Nagata K, Toda K, Ogawa S. Effects of aromatase or estrogen receptor gene deletion on masculinization of the principal nucleus of the bed nucleus of the stria terminalis of mice. *Neuroendocrinology*. **2011**;94(2):137–47.

Xu Z, Kaga S, Tsubomizu J, Fujisaki J, Mochiduki A, Sakai T, Tsukamura H, Maeda K, Inoue K, Adachi A A. Circadian transcriptional factor DBP regulates expression of *Kiss1* in the anteroventral periventricular nucleus. *Molecular and cellular endocrinology*. **2011**;339(1-2):90–7.

Takezawa D, Komatsu K, Sakata Y. ABA in bryophytes: how a universal growth regulator in life became a plant hormone? *Journal of Plant Research*. **2011**;124(4):437–53.

Takamichi Hirata, Naoki Takeda, Chihiro Tsutsui, Kanako Koike, Yuichi Shimatani, Takafumi Sakai, Masahiro Akiya, Akira Taguchi. Measurement of Contractile Activity in Small Animal's Digestive Organ by Carbon Nanotube-Based Force Transducer. *Japanese Journal of Applied Physics*. **2011**;50:030210 (3 pages).

工学部 機械工学科

Sanat Wagle and H. Kato. Real-time measurement of ultrasonic waves at bolted joints under fatigue testing. *Experimental Mechanics*. **2011**; vol. 51 Issue 9:1559-1564.

工学部 応用化学科

Abe K, Kano Y, Ohshima M-A, Kurokawa H, Miura H. Effect of adding mo to Fe-Ce-K mixed oxide catalyst on ethylbenzene dehydrogenation. *Journal of the Japan Petroleum Institute*. **2011**;54(5):338-43.

Hirose T, Shibano Y, Miyazaki Y, Sogoshi N, Nakabayashi S, Yasutake M. Synthesis and Hole Transport Properties of Highly Soluble Pyrene-Based Discotic Liquid Crystals with Trialkylsilylethynyl Groups. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. **2011**;534:81-92.

Hirose T, Sugawara K, Kodama K. Switching of Enantioselectivity in the Catalytic Addition of Diethylzinc to Aldehydes by Regioisomeric Chiral 1,3-Amino Sulfonamide Ligands. *Journal of Organic Chemistry*. **2011**;76(13):5413-28.

Kakiage M, Kobayshi H. Synthesis of boron carbide powder by soft chemical process. *Taikabutsu*. **2011**;63(8):372-84.

Kakiage M, Tahara N, Yanagidani S, Yanase I, Kobayashi H. Effect of boron oxide/carbon arrangement of precursor derived from condensed polymer-boric acid product on low-temperature synthesis of boron carbide powder. *Journal of the Ceramic Society of Japan*. **2011**;119(June):422-5.

Kakiage M, Tahara N, Yanase I, Kobayashi H. Low-temperature synthesis of boron carbide powder from condensed boric acid-glycerin product. *Materials Letters*. **2011**;65(12):1839-41.

Kinoshita H, Ishikawa T, Miura K. Dialkylaluminum Hydride-Promoted Cyclodimerization of Silylated 1,3-Enynes via Skeletal Rearrangement. *Organic Letters*. **2011**;13(23):6192-5.

Kodama K, Kimura Y, Shitara H, Yasutake M, Sakurai R, Hirose T. Solvent-induced chirality control in the enantioseparation of 1-phenylethylamine via diastereomeric salt formation. *Chirality*. **2011**;23(4):326-32.

Kodama K, Sekine E, Hirose T. Construction of Hydrogen-Bonded Ternary Organic Crystals Derived from L-Tartaric Acid and Their Application to Enantioseparation of Secondary Alcohols. *Chemistry--A European Journal*. **2011**;17(41):11527-34, S11527/1-S11527/7.

Kodama K, Sugawara K, Hirose T. Synthesis of chiral 1,3-diamines derived from cis-2-benzamidocyclohexanecarboxylic acid and their application in the Cu-catalyzed enantioselective Henry reaction. *Chemistry--A European Journal*. **2011**;17(48):13584–92, S13584/1–S13584/28.

Kurokawa H, Kawada Y, Hiyama Y, Ishihama Y, Sakuragi T, Shitara H, Miura H. Homo- and Co-polymerization of ethylene with 1-Hexene using heterogeneous catalysts consisting of Bis(imino)pyridinevanadium complex supported on clay minerals and alkyl aluminum compounds. *Journal of the Japan Petroleum Institute*. **2011**;54(2):108–13.

Miura K, Kinoshita H. Development of new synthetic organic reactions using vinylsilanes and platinum catalysts. *CACS Forum (2010-)*. **2011**;2:2–5.

Nagashima S, Kamiguchi S, Kudo K, Sasaki T, Chihara T. Intramolecular condensation of 1,2-C₆H₄(CH₂RH)₂ (R = O, S, and NH) to yield heterocyclic compounds over halide-cluster catalysts. *Chemistry Letters*. **2011**;40(1):78–80.

Nagashima S, Kamiguchi S, Ohguchi S, Chihara T. Gas-Phase Alkylation of Pyridine and Phenol with Alcohols Over Halide Clusters of Group 5-7 Transition Metals as Solid Acid Catalysts. *Journal of Cluster Science*. **2011**;22(4):647–60.

Nagashima S, Kamiguchi S, Ohguchi S, Chihara T. Vapor-phase Beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime over halide cluster catalysts. *Catalysis Today*. **2011**;164(1):135–8.

Saito S. Total design of novel fluorescent probes and kinetically integrated chemical systems for the separation and detection of metal ions. *Bunseki Kagaku*. **2011**;60(10):773–84.

Saito S, Nakano Y, Hikichi A, Suzuki R, Yoshimoto K, Maeda M, Aoyama M, Shibukawa M. Ultrasensitive CE for heavy metal ions using the variations in the chemical structures formed from new octadentate fluorescent probes and cationic polymers. *Analyst (Cambridge, United Kingdom)*. **2011**;136(13):2697–705.

Shibukawa M, Kondo Y, Ogiyama Y, Osuga K, Saito S. Interfacial water on hydrophobic surfaces recognized by ions and molecules. *Physical Chemistry Chemical Physics*. **2011**;13(35):15925–35.

Yanase I, Kobayashi H. Development of low-thermal-expansion cubic leucite compounds. *Seramikkusu*. **2011**;46(11):916–21.

Yanase I, Otsuka H, Kobayashi H. CO₂ absorption of CeO₂-coated α -LiFeO₂. *Journal of the Ceramic Society of Japan*. **2011**;119(Dec.):933–8.

Fujimori A. Structure chemistry of ultra-thin organized molecular films of polymers: from Langmuir-Blodgett film to layered organization of polymer nanosphere. *Kobunshi Ronbunshu*. **2011**;68(8):579–93.

Fukuda T, Asaki H, Asano T, Takagi K, Honda Z, Kamata N, Ju J, Yamagata Y. Surface morphology of fluorene thin film fabricated by electrospray deposition technique using two organic solvents: Application for organic light-emitting diodes. *Thin Solid Films*. **2011**;520(1):600–5.

Fukuda T, Kobayashi R, Honda Z, Kamata N, Mori K, Suzuki Y, Hatano K, Furube A. Ultrafast study of charge generation in silole:fluorene mixed film for color selective organic photoconductive device. *Physica Status Solidi C: Current Topics in Solid State Physics [Internet]*. **2011**;8(2):589–91.

Fukuda T, Takagi K, Asano T, Honda Z, Kamata N, Ueno K, Shirai H, Ju J, Yamagata Y, Tajima Y. Bulk heterojunction organic photovoltaic cell fabricated by the electrospray deposition method using mixed organic solvent. *Physica Status Solidi RRL: Rapid Research Letters*. **2011**;5(7):229–31.

Hatano K, Matsuoka K. Development of multitasking biosensor for bacteria or viruses based on glyco-cluster effect. *Bio Industry*. **2011**;28(3):55–9.

Hiratsuka N, Kono K, Kamishima K, Kakizaki K, Ishimaru Y, Sakai M. Elucidation of formation process of NiFe_2O_4 ferrite nano-crystalline powder synthesized by sol-gel auto-combustion method. *Funtai oyobi Funmatsu Yakin*. **2011**;58(6):334–9.

Kato S, Fukuda T, Akiyama S, Honda Z, Kamata N, Kijima N. Improved optical degradation characteristics of Eu complex encapsulated by high-pressure annealing. *Japanese Journal of Applied Physics*. **2011**;50(1, Pt. 3):01BF02/1–01BF02/5.

Kato S, Ishikawa R, Kubo Y, Shirai H, Ueno K. Efficient organic photovoltaic cells using hole-transporting MoO_3 buffer layers converted from solution-processed MoS_2 films. *Japanese Journal of Applied Physics*. **2011**;50(7, Pt. 1):071604/1–071604/5.

Oba A, Kamishima K, Kakizaki K, Ishimaru Y, Sakai M, Hiratsuka N. Thermoelectric properties of double perovskite $(\text{Sr}, \text{Ba})_2(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{Mo}, \text{V})\text{O}_6$. *Funtai oyobi Funmatsu Yakin*. **2011**;58(6):374–9.

Tanikawa T, Saito M, Guo JD, Nagase S. Synthesis, structures and optical properties of trisilasumanene and its related compounds. *Organic & biomolecular chemistry*. **2011**;9(6):1731–5.

Takashima Y, Osaki M, Ishimaru Y, Yamaguchi H, Harada A. R Artificial Molecular Clamp: A Novel Device for Synthetic Polymerases. *Angew. Chem. Int*. **2011**; 50:7524–7528.

T. Miyazawa, K. Matsuda, A. Fujimori, Y. Nonomura. One-pot Synthesis of Manganese Oxide Nanoparticles from Microemulsion Systems. *Chem. Lett.*, **2011**;40(11):1262-1263.

T. Nyuui, O. Isawa, A. Fujimori. Nucleator Effect to the Crystallization Behavior of Perfluorinated Copolymers. *Netsu Sokutei*. **2011**;38(3):77-82.

A. Fujimori, J. Kusaka, R. Nomura. Formation and Structure of Organized Molecular Films for Organo-modified Montmorillonite and Monolayer Behavior with Poly(L-lactide). *Polym. Eng. Sci.* **2011**;51:1099-1107.

A. Fujimori. Mixed Monolayer of Biodegradable Polymers and Organo-modified Montmorillonite. *SPE Plastic Res. Online*. **2011**;10.1002/spepro.003663:1-3.

R. Itagaki, Y. Tatewaki, A. Fujimori. Two-dimensional Polymorphisms of Organized Molecular Films for Charge-transfer Complexes Containing Metal(dmit)₂ Unit. *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.* **2011**;36:141-144.

R. Itagaki, J. Kusaka, M. Kubata, K. Kurasaka, Y. Tatewaki, A. Fujimori. Epitaxial Growth of Conductive Charge-transfer Complex in the Organized Molecular Film on Fluorinated Copolymer as Template. *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.* **2011**;36:169-172.

S. Hakozaiki, K. Matsuda, B. Ochiai, A. Fujimori. Solid-state Structure and Formation of Organized Films for Three-arm Amphiphilic Polymer with Metal-Scavenging Property. *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.* **2011**;36:153-156.

T. Nyuui, A. Fujimori. Effect of Fixed Annealing and Free Shrinkage to the Crystalline Fluorinated Copolymer Film with High Transparency. *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.* **2011**; 36:137-140.

J. Kusaka, M. Kubata, K. Kurasaka, A. Fujimori. Fabrication of Mixed Monolayer of Biodegradable Polymers and Organo-modified Montmorillonite. *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.* **2011**;36:157-160.

S. Chiba, Y. Abe, Y. Shibasaki, A. Fujimori. Formation Mechanism and Functionality of Multi-particle layers of Aromatic Polyamides. *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.* **2011**;36:145-148.

藤森厚裕. 機能性原子団を含む櫛型共重合体組織化膜の分子配列制御. *Colloid Interf. Comm.* **2011**;36(4):41-44.

A. Fujimori, B. Ochiai. Solid-state Structure and Formation of Organized Molecular Films for Three-arm Polymerizable Amphiphilics with Metal-Scavenging Property (金属捕集能を有する三本鎖両親媒性化合物の気/水界面に於ける架橋重合とその組織分子膜形成). *Annual Report, The 120th Committee, Japan Society for the Promotion of Science, (Japanese)*. **2011**;62:46-49.

Fujimori, J. Kusaka, M. Kubota, K. Kurosaka. "Mixed monolayer behavior of biodegradable polymers and an organo-modified montmorillonite." *RFP International*. **2011**;6(4):216-218.

A. Fujimori, J. Kusaka, M. Kubota, K. Kurosaka. 可生物降解乗合物与有机改性蒙脱土的混合单分子膜行為. *RFP for China*. **2011**;4:37-40.

工学部 環境共生学科

Hanazawa A, Kawano T, Miwa M, Wang Q, Sakamoto K. Effect of simultaneous application of coal-biomass briquette combustion ash and animal compost on plants growth in acidic soil area. *Taiki Kankyo Gakkaishi*. **2011**;46(3):148–55.

Hasegawa Y, Nakamura D, Murata M, Yamamoto H, Komine T, Taguchi T, Nakamura S. Crystal Orientation and Transport Properties of a 633-nm-Diameter Bismuth Nanowire. *Journal of Electronic Materials*. **2011**;40(5):1005–9.

Hosoi S, Yoshikado H, Sekiguchi K, Wang Q, Sakamoto K. Daytime meteorological structures causing elevated photochemical oxidants concentrations in north Kanto, Japan. *Atmospheric Environment*. **2011**;45(26):4421–8.

Kim KH, Sekiguchi K, Furuuchi M, Sakamoto K. Seasonal variation of carbonaceous and ionic components in ultrafine and fine particles in an urban area of Japan. *Atmospheric Environment*. **2011**;45(8):1581–90.

Kim KH, Sekiguchi K, Kudo S, Sakamoto K. Characterization of atmospheric elemental carbon (char and soot) in ultrafine and fine particles in a roadside environment, Japan. *Aerosol and Air Quality Research*. **2011**;11(1):1–12.

Kudo S, Sekiguchi K, Kim KH, Sakamoto K. Spatial distributions of ultrafine particles and their behavior and chemical composition in relation to roadside sources. *Atmospheric Environment*. **2011**;45(35):6403–13.

Nakamura D, Hasegawa Y, Murata M, Yamamoto H, Tsunemi F, Komine T. Reduction of temperature fluctuation within low temperature region using a cryocooler. *The Review of scientific instruments*. **2011**;82(4):44903.

Nakamura D, Murata M, Yamamoto H, Hasegawa Y, Komine T. Thermoelectric properties for single crystal bismuth nanowires using a mean free path limitation model. *Journal of Applied Physics*. **2011**;110(5):053702/1–053702/6.

Pataer A, Wang Q, Chen Q, Hideki K, Kazuo S. Pyrolysis of alkali metal loaded biomass and activity evaluation of carbide. *Baiomasu Kagaku Kaigi Happyo Ronbunshu*. **2011**;6:162–3.

Pataer A, Wang Q, Chen Q, Maezono T, Nida H. Pyrolysis of alkali metal loaded biomass and combustion characteristics of carbide. *Sekitan Kagaku Kaigi Happyo Ronbunshu*. **2011**;48th:24–5.

Sekiguchi K, Sasaki C, Sakamoto K. Synergistic effects of high-frequency ultrasound on photocatalytic degradation of aldehydes and their intermediates using TiO₂ suspension in water. *Ultrasonics sonochemistry*. **2011**;18(1):158–63.

Wang Q, Chen Q, Apaer P, Qian Q, Maezono T, Mitsumura N, Kurokawa H, Guo X. Characterization of liquefied products from model woody components in the presence of mineral acid catalysts. *WIT Transactions on Ecology and the Environment*. **2011**;154(Sustainable Chemistry):187–98.

Wang Q, Kashiwagi N, Apaer P, Chen Q, Wang Y, Maezono T, Niida D. Recovery of combustible matter from waste fine Chinese coals by a waste vegetable oil agglomerating process and its combustion characteristics. *WIT Transactions on Ecology and the Environment*. **2011**;143(Energy and Sustainability III):327–38.

Wang Q, Maezono T, Chen Q, Apaer P, Wang Y, Gui L, Niida D, Mitsumura N, Domon M, Fujiwara I, Yamaguchi N. Basic study on combustion characteristics of waste rice husk and emission behavior from a new-type air vortex current combustor. *WIT Transactions on Ecology and the Environment*. **2011**;154(Sustainable Chemistry):199–210.

Wang Q, Maezono T, Aparu P, Chen Q, Wang Y, Domon M, Fujiwara I, Yamaguchi N. Evaluation emission behavior of suspended particulate matter from rice husk combustion by air vortex current. *Baiomasu Kagaku Kaigi Happyo Ronbunshu*. **2011**;6:36–7.

Wang Q, Nida H, Apaer P, Chen Q, Maezono T, Sekiguchi K. Influence assessment on cleaning coal efficiency of oil agglomeration varied with oxygen content in coal. *Sekitan Kagaku Kaigi Happyo Ronbunshu*. **2011**;48th:56–7.

Wang Q, Wang Y, Tohti T. Effect of particle sizes of mixing biomass and coal on gasification of waste coal-biomass briquette. *Baiomasu Kagaku Kaigi Happyo Ronbunshu*. **2011**;6:160–1.

Lu S, Feng M, Yao Z, An J, Zhong Y, Wu M, Sheng G, Fu J, Yonemochi S, Zhang J, Wang Q, Donaldson K. Physicochemical characterization and cytotoxicity of ambient coarse, fine, and ultrafine particulate matters in Shanghai atmosphere, *Atmospheric Environment*. **2011**;45:736–744

教育学部

Kotake T, Aohara T, Hirano K, Sato A, Kaneko Y, Tsumuraya Y, Takatsuji H, Kawasaki S. Rice Brittle culm 6 encodes a dominant-negative form of CesA protein that perturbs cellulose synthesis in secondary cell walls. *Journal of experimental botany*. **2011**;62(6):2053–62.

Yamauchi Y, Kaniya Y, Kaneko Y, Hihara Y. Physiological roles of the cyAbrB transcriptional regulator pair Sll0822 and Sll0359 in *Synechocystis* sp. strain PCC 6803. *Journal of Bacteriology*. **2011**;193(15):3702–9.

地圏科学研究センター

Mathushita T, Osada M, Takahashi M. Characteristics and ages of rock fractures filled with carbonates in the vicinity of uplifted corals US Rock Mechanics. *Gemechanics Symposium, American Rock Mechanics Association*, **2011**; ARMA11-338

科学分析支援センター

Kato M, Hida K, Fujihara T, Nagasawa A. Ferromagnetic Spin Ladder System: Stack of Chlorido-Bridged Dinuclear Copper(II) Complexes with 2-Methylisothiazol-3(2H)-one. *European Journal of Inorganic Chemistry*. **2011**; (4):495–502.

Kato M, Izuka S, Fujihara T, Nagasawa A, Kawai S, Tanaka T, Takayanagi T. Electronic structure calculation study of metal complexes with a phytosiderophore mugineic acid. *Inorganica Chimica Acta*. **2011**;370(1):304–10.

Hirose T, Shibano Y, Miyazaki Y, Sogoshi N, Nakabayashi S, Yasutake M. Synthesis and Hole Transport Properties of Highly Soluble Pyrene-Based Discotic Liquid Crystals with Trialkylsilylethynyl Groups. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. **2011**;534:81–92.

Kodama K, Kimura Y, Shitara H, Yasutake M, Sakurai R, Hirose T. Solvent-induced chirality control in the enantioseparation of 1-phenylethylamine via diastereomeric salt formation. *Chirality*. **2011**;23(4):326–32.

《センターより》

平成 23 年度 科学分析支援センター 活動報告書

◆科学分析支援センター利用ガイダンス

4/13(水) 参加者数 165名

4/22(金) 参加者数 168名

5/25(水) 参加者数 17名

10/7(金) 参加者数 22名

参加者総計 372 名

◆廃液処理および薬品管理システム使用方法説明会

4/14(木) 参加者数 96名

4/19(火) 参加者数 58名

参加者総計 154 名

◆動物実験教育訓練

4/27(水) 参加者数 53名

10/12(水) 参加者数 3名

参加者総計 56 名

◆平成23年度 放射線教育訓練

5/10(火) 講演 参加者数 64名

5/20(金) 講演 参加者数 88名

5/17(火) 講話 参加者数 43名

5/27(金) 講話 参加者数 28名

参加者総計 223 名

◆ライフテクノロジーズ 半導体シーケンサ Ion Torrent セミナー

5/18(水) 参加者数 14名

参加者総計 14 名

◆XPS(ESCA)の基礎と最新技術紹介(島津製作所)

6/16(木) 参加者数 27名

参加者総計 27 名

◆動物慰霊式

10/11(火) 14:40～15:10 動物慰霊式

理学部第一会議室

参加者総計 85 名

◆埼玉大学研究紹介フェア

3/16(金) 10:00～17:00 主催 総合研究機構

体育館展示ブース 来客者10 名程度、センター見学 来客者 5 名

◆元素分析技術研究会

3/16(金) 13:30～17:00 主催 技術部(世話人:加藤)

◆センター見学

7/27(水)前橋育英高校SPP(基礎化学科 長谷川先生)

参加者数 15 名

10/10(祝)美里町の小学生及び保護者

参加者数 40 名

12/14(水)大宮開成高校

参加者数(引率教員1名含)16 名

2/15(水)埼玉県立いずみ高等学校

参加者数(引率教員3名含)39 名

◆平成23年度 第1回NMR専門委員会

3月28日(月)15:15～16:55

<協議内容>

1. NMRに関して
2. NMR500Tに関して
3. その他

◆平成23年度 第1回元素・質量分析専門員会

4月1日(金)10:30～11:20

<報告事項>

1. 東日本大震災に伴う質量分析装置の被害状況

<議題>

1. 計画停電期間の装置の運用について
2. 元素分析料金について
3. その他

◆平成23年度 第1回X線分析・表面複合分析・顕微鏡専門員会

4月4日(月)16:20～17:10

<報告事項>

1. 東日本大震災に伴う質量分析装置の被害状況

<議題>

1. 計画停電期間の装置の運用について
2. その他

◆平成23年度 第1回分光分析専門委員会

6月16日(木)～29(水)メール稟議

◆仕様策定委員会

第1回 6月17日(金)、第2回 6月23日(木)

<協議事項>

1. 高感度化NMR(DRX400+Cryo Probe)の復旧について

・第3回 6月27日(月)～30(木)メール稟議

<議題>

1. 機種特定理由書、機種特定報告書、仕様を確定

◆平成23年度 第2回NMR専門委員会
12月21日(水)16:20～17:50

◆放射線障害防止委員会
平成23年7月13日～19日(火)回答期日(持ち回り)
＜協議事項＞

1. 平成23年度上期 核燃料物質管理報告書について

平成23年10月25日(火)13:30～14:00(研究機構棟 打合室)

＜報告事項＞

1. 平成23年度放射線教育訓練実施報告
2. 平成23年度特別健康診断実施報告
3. 放射線取扱主任者定期講習の受講について
4. 中央監視装置の更新について
5. アイソトープ実験施設測定装置、設備の状況について
6. その他

＜協議事項＞

1. 放射線業務従事者の承認について
2. 放射線業務従事者承認申請書について
3. 内部被曝線量の評価について
4. その他

平成24年1月20日(金)～25日(水)回答期日(持ち回り)

＜協議事項＞

1. 平成23年度下期 核燃料物質管理報告書について

平成24年3月16日(金)～23日(金)回答期日(持ち回り)

＜協議事項＞

1. 平成24年度放射線教育訓練実施計画(案)及び平成24年度特別健康診断実施計画(案)について

◆センター会議

第1回 4月26日(火)9:30～

＜報告事項＞

1. 機器修理関係
2. 東北地方太平洋沖地震における科学分析支援センター機器復旧状況について
3. 計画停電への対応
4. 基盤的教育研究設備等整備計画案(機器マスタープラン)の提出について
5. ガイダンス・見学など
6. 外部依頼分析
7. 専門委員会報告
8. その他

< 協議事項 >

1. 機器マスタープラン(科学分析支援センター分)について
2. 元素分析料金改訂について
3. 承認事項
4. その他

第2回 5月30日(月)メール審議(5/30～6/6)

< 協議事項 >

1. 受託研究の受け入れ

第3回 10月17日(月)会議

< 報告事項 >

1. 内措置による修理
2. 今年度申請分概算要求
3. 平成22年度決算報告
4. ガイダンス・セミナー・見学等
5. 外部依頼分析
6. 専門委員会報告
7. その他

< 協議事項 >

1. 機器修理承認事項
2. その他

第4回 1月13日(金)メール審議(1/13～1/23)

< 協議事項 >

1. 日立液体クロマトグラフ質量分析装置NanoFrontier-eLD整備費
2. 日立高分解能走査型電子顕微鏡S-4100整備費
3. FEI透過型電子顕微鏡TecnaiG2 20整備費
4. 集中ガス配管補修費

第5回 3月6日(火)会議

< 報告事項 >

1. 機器修理
2. 学内措置・振替による整備・修理
3. 専門委員会報告
4. ガイダンス・セミナー・見学等
5. その他

< 協議事項 >

1. 平成23年度予算執行状況
2. 分析センター設備マスタープランの更新
3. センター会議承認事項の変更について
4. 無機系実験廃液処理の今後について
5. 実験系廃棄物処理負担金の見直しについて

6. 兼業(非常勤講師)の承認
7. センター委員の任期について

◆国立大学法人動物実験施設協議会総会 参加
5月13日 金沢大学室町キャンパス(畠山講師)

◆第78回日本分析化学会有機微量分析研究懇談会・第86回計測自動制御学会力学量計測部会
第28回合同シンポジウム 参加
5月12日(木)～13日(金) 伝承の杜 置賜文化ホール(山形県米沢市)
(加藤技師、金子専門技術員)

◆平成23年度 大学等環境安全協議会研修会
7月28日(木)～29日(金) 富山県民研修センターサンフォルテ(三田技師)

◆第15回 国立大学法人 機器・分析センター会議 参加
10月28日(金) 14:00～ 岡山ロイヤルホテル(藤原准教授・徳永技師)

◆平成23年度主任者部会年次大会 参加
11月1日(火)～2日(水) 山形県米沢市 山形テレサ(新美専門技術員)

◆第27回全国大学等遺伝子研究支援施設連絡協議会総会 参加
11月18日 13:00～ 群馬県渋川市伊香保 森秋旅館(畠山講師)

◆第26回元素分析技術研究会 参加
11月25日(金) 東京大学(本郷)(加藤技師・金子専門技術員)

◆第1回マイクロ電子天秤技術研修会 参加
12月2日(金) 埼玉県和光市 理化学研究所(加藤技師)

◆第29回大学等環境安全協議会総会 参加
12月7日(水)～9日(金) 岡山大学(三田技師)

各機種講習会

H24. 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 (AV300)	基礎化	斎藤 雅一	2		55
		長谷川 登志夫	4		
		杉原 儀昭	3		
		佐藤 大	2		
		中田 憲男	6		
	応化	廣瀬 卓司	4		
		黒川 秀樹	1		
		小玉 康一	4		
		木下 英典	10		
		長島 佐代子	3		
	機能 センター	松岡 浩司	1		
		藤原 隆司	10		
		安武 幹雄	4	1	
高感度核磁気共鳴装置 (AV400)	センター	藤原 隆司	5	6	11
核磁気共鳴装置 (AV500)	基礎化	斎藤 雅一	3		64
		長谷川 登志夫	4		
		杉原 儀昭	3		
		佐藤 大	2		
		中田 憲男	6		
	応化	廣瀬 卓司	4		
		小玉 康一	4		
		木下 英典	7		
		長島 佐代子	3		
	機能 センター	松岡 浩司	3		
		藤原 隆司	13		
		安武 幹雄	11	1	
核磁気共鳴装置 (AV500T)	基礎化 センター	斎藤 雅一	3		9
		藤原 隆司	3		
		安武 幹雄	1	2	
電子常磁性共鳴装置	センター	藤原 隆司	3	1	4
飛行時間型質量分析装置	応化 センター	設楽 浩明	1		8
		安武 幹雄	3		
		新美 智久	4		
高分解能磁場型質量分析装置	応化	設楽 浩明		1	1
液体クロマトグラフ質量分析装置	応化 センター	設楽 浩明	1		5
		藤原 隆司	4		

ナノフローLC 質量分析装置	応化 センター	設楽 浩明 藤原 隆司 安武 幹雄 新美 智久	1 1 5	1	8
複合表面分析装置	機能	齋藤 由明	1		1
複合熱分析装置	基礎化 応化 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 4 2	1 1	13
走査型プローブ顕微鏡	機能	後閑 伸彦	2		2
高分解能走査型電子顕微鏡	分子生物 センター	藤木 有紀 徳永 誠	1 8	1	10
走査型電子顕微鏡	応化 機能 センター	柳瀬 郁夫 柿崎 浩一 徳永 誠	1 11 30	4	46
低温低真空走査型電子顕微鏡	センター	徳永 誠	2	1	3
超高分解能走査型電子顕微鏡	センター	徳永 誠		1	1
透過型電子顕微鏡 (120kV)	教育	金子 康子	4		4
透過型電子顕微鏡 (200kV)	センター	徳永 誠		2	2
共焦点レーザー顕微鏡	分子生物 生体制御 センター	藤木 有紀 森安 裕二 畠山 晋	1 2 7	3	13
誘導結合プラズマ発光分析装置	センター	三田 和義	9	1	10
粉末X線回折装置 (水平型)	応化 機能 地圏 センター	黒川 秀樹 柿崎 浩一 本多 善太郎 小口 千明 徳永 誠	1 5 7 1 30	1 1	46
蛍光X線分析装置	センター	徳永 誠	3	1	4
高出力粉末X線回折装置(縦型)	応化	柳瀬 郁夫	2	1	3
高出力粉末X線回折装置(横型)	応化 センター	柳瀬 郁夫 徳永 誠	1 3	2	6
卓上型粉末 X 線回折装置 (水平型)	センター	藤原 隆司		1	1
CCD 型単結晶構造解析装置	基礎化 センター	斎藤 雅一 中田 憲男 藤原 隆司	1 2 2		5
高輝度 CCD 型単結晶構造解析装置	センター	藤原 隆司		1	1
赤外／ラマン分光光度計	基礎化	坂本 章	2	1	3

赤外分光光度計	基礎化 応化 センター	石井 昭彦	1		20
		坂本 章	2		
		中田 憲男	1		
		長島 佐代子	2		
		藤原 隆司	8		
		中村 市郎	6		
超音波顕微鏡	機械	荒居 善雄	3		3
顕微フーリエ変換赤外分光光度計	基礎化	坂本 章	1		1
磁気特性測定装置(理工研機器)	物理	小坂 昌史		1	1
総計			326	38	364

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 24 年 4 月 1 日現在

氏 名	所 属 等	任 期	備 考
小林 秀彦	センター長		応用化学 4572
金子 康子	教育学部 教授	平成 26 年 3 月 31 日	理科教育 3794
片野 進	理工学研究科 教授	平成 26 年 3 月 31 日	物理 4255
竹澤 大輔	理工学研究科 准教授	平成 26 年 3 月 31 日	生体制御 4341
高橋 康弘	理工学研究科 教授	平成 26 年 3 月 31 日	分子生物 4314
坂本 章	理工学研究科 准教授	平成 26 年 3 月 31 日	基礎化学 4305
三浦 勝清	理工学研究科 教授	平成 26 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 26 年 3 月 31 日	機能材料 4616
王 青躍	理工学研究科 准教授	平成 26 年 3 月 31 日	環境科学 4626
小口 千明	地圏科学研究センター 准教授	平成 26 年 3 月 31 日	地圏科学研究センター 4690
藤原 隆司	センター 准教授		基礎化学 4304
是枝 晋	センター 講師		生体制御 4313
畠山 晋	センター 講師		分子生物 4346
安武 幹雄	センター 講師		分析支援 5101
道村 真司	センター 助教		物理 4251 オブザーバー

《センターより》

平成 23 年度機器等利用実績

平成 23 年度(2011 年 4 月～2012 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	162	220	316	154	89	347	379	341	294	204	194	38	2738
		使用時間	53:10	72:45	102:50	50:40	25:55	111:00	109:25	100:50	90:10	63:55	61:10	10:00	851:50
工学部	応用化学	使用回数	131	200	232	208	145	187	226	283	183	196	140	56	2187
		使用時間	55:50	81:50	90:05	81:35	55:55	71:35	84:35	103:10	69:45	72:45	51:55	21:00	840:00
	機能材料	使用回数			5			1					1	1	8
		使用時間			2:40			0:25					0:30	0:05	3:40
分析支援センター		使用回数	22	22	17	26	40	19	44	65	52	55	37	6	405
		使用時間	12:25	9:20	8:00	12:00	14:15	7:25	14:20	20:55	16:40	15:30	12:30	1:55	145:15
合計	使用回数		315	442	570	388	274	554	649	689	529	455	372	101	5338
	使用時間		121:25	163:55	203:35	144:15	96:05	190:25	208:20	224:55	176:35	152:10	126:05	33:00	1840:45
稼働日数			24	20	24	22	20	23	23	23	20	26	23	11	259
使用人数			54	68	78	64	60	75	80	79	83	58	65	33	137

平成 23 年度(2011 年 4 月～2012 年 3 月) 核磁気共鳴装置 AVANCE400 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										104	90	35	229	
		使用時間										66:00	124:20	37:10	227:30	
工学部	応用化学	使用回数										79	86	31	196	
		使用時間										31:15	31:30	12:30	75:15	
	機能材料	使用回数									2	20	6	4	32	
		使用時間									0:25	26:10	4:25	11:20	42:20	
分析支援センター		使用回数										2	15	5	22	
		使用時間										4:30	9:10	66:35	80:15	
合計	使用回数											4	218	187	70	479
	使用時間											4:55	132:35	226:50	61:00	420:25
稼働日数												3	21	21	11	56
使用人数												3	33	27	21	40

平成 23 年度(2011 年 4 月～2012 年 3 月) 核磁気共鳴装置 AVANCE500 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	217	271	386	248	158	365	384	379	277	282	259	62	3288
		使用時間	96:50	119:10	219:40	186:20	64:50	164:40	211:50	187:50	191:45	185:45	146:35	35:45	1811:00
	分子生物	使用回数						1		3	1				5
		使用時間						14:00		90:00	62:00				166:00
工学部	応用化学	使用回数	61	88	80	101	98	92	96	105	81	79	56	18	955
		使用時間	30:00	37:10	34:50	38:25	39:45	44:00	43:25	43:20	35:15	38:55	22:55	11:00	419:00
	機能材料	使用回数	7	3	28	15	10	12	23	25	15	9	7	6	160
		使用時間	5:30	0:55	39:50	39:10	4:45	10:50	20:35	23:20	14:00	30:45	43:20	13:25	246:25
分析支援センター		使用回数	5	18	19	20	18	11	14	15	20	20	18	1	179
		使用時間	7:10	13:10	11:30	11:10	10:10	7:15	8:50	8:35	9:45	7:30	8:35	1:00	104:40
合計	使用回数	290	380	513	384	284	481	517	527	394	390	340	87	4587	
	使用時間	139:30	170:25	305:50	275:05	119:30	240:45	284:40	353:05	312:45	262:55	221:25	61:10	2747:05	
稼働日数		20	20	26	25	23	21	22	21	18	21	23	13	253	
使用人数		62	67	74	63	66	74	73	84	77	70	66	37	155	

平成 23 年度(2011 年 4 月～2012 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
理学部	基礎化学	使用回数	60	115	96	49	40	47	80	56	78	2	7		630
		使用時間	63:40	69:50	121:10	49:45	52:00	19:55	48:45	32:55	51:05	3:45	33:45		546:35
工学部	応用化学	使用回数	13	48	56	46	33	48	53	49	33	3	4	5	391
		使用時間	5:00	21:50	20:05	166:15	15:45	20:35	19:45	172:10	109:15	1:40	1:30	2:35	556:25
分析支援センター	機能材料	使用回数	7	24	19	13	11	29	44	38	27	10	17	7	246
		使用時間	4:00	9:35	8:35	17:55	19:20	15:50	39:10	30:00	15:20	3:05	32:10	1:50	196:50
		使用回数	7	2	12	4	6	10	5	8	6	14	14	1	89
		使用時間	6:50	0:25	51:10	92:00	56:35	85:30	1:45	24:25	4:25	200:25	124:45	7:00	655:15
合計	使用回数	87	189	183	112	90	134	182	151	144	29	42	13	1356	
	使用時間	79:30	101:40	201:00	325:55	143:40	141:50	109:25	259:30	180:05	208:55	192:10	11:25	1955:05	
稼働日数		19	22	26	20	16	24	21	21	21	13	18	9	230	
使用人数		19	22	17	20	18	18	20	20	19	7	5	4	27	

平成 23 年度(2011 年 4 月～2012 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			5	6	5	4	4	2	3				29
		使用時間			38:30	20:30	20:45	14:45	26:30	11:00	28:00				160:00
合計	使用回数				5	6	5	4	4	2	3				29
	使用時間				38:30	20:30	20:45	14:45	26:30	11:00	28:00				160:00
稼働日数					5	6	5	4	4	2	3				29
使用人数					1	2	1	1	1	1	1				2

平成 23 年度(2011 年 4 月～2012 年 3 月) 四重極 GC 質量分析装置 AutoMS 使用実績

3F 質量分析室(1)			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		4	3	7	4	4	6	5	6	2	5	4	2	52
	使用時間		23:30	20:00	38:00	29:20	26:30	33:00	41:30	38:30	4:00	25:00	21:00	13:00	313:20
合計	使用回数		4	3	7	4	4	6	5	6	2	5	4	2	52
	使用時間		23:30	20:00	38:00	29:20	26:30	33:00	41:30	38:30	4:00	25:00	21:00	13:00	313:20
稼働日数			3	3	6	4	4	5	5	6	2	5	4	2	49
使用人数			1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

平成 23 年度(2011 年 4 月～2012 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(1)			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		5	11	4	2	2	8	12	4	7	7		62
		使用時間		3:05	9:10	2:55	2:50	3:00	5:10	8:20	3:15	4:15	4:20		46:20
	分子生物	使用回数	2	3	3	6	5	5	8	3	1	3	1		40
		使用時間	3:25	4:00	4:00	7:30	4:20	5:10	14:30	5:00	2:00	3:00	3:00		55:55
工学部	生体制御	使用回数								2		4		1	7
		使用時間								3:00		5:10		2:00	10:10
	応用化学	使用回数	4	2	7	16	11	9	13	21	18	7	6	1	115
		使用時間	2:05	3:00	12:30	12:25	6:05	5:00	11:35	10:10	7:25	6:45	4:35	6:00	87:35
機能材料	使用回数		5	19	28	15	14	17	30	25	25	31	26	7	242
	使用時間		3:15	10:05	14:20	9:55	7:00	8:20	14:30	15:20	15:20	9:55	12:20	3:45	124:05
分析支援センター			4	7	4	7	7	8	5	9	8	5	2		66
使用時間			4:25	18:15	6:50	10:05	8:20	10:05	5:40	16:45	9:25	8:00	3:20		101:10
合計	使用回数		15	36	53	48	39	41	64	72	56	57	42	9	532
	使用時間		13:10	38:25	46:50	42:50	28:35	31:35	51:25	58:35	37:25	37:05	27:35	11:45	425:15
稼働日数			12	18	20	22	15	17	19	21	19	18	17	7	205
使用人数			8	11	13	14	10	12	12	17	11	11	10	4	31

平成 23 年度(2011 年 4 月～2012 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(1)			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		1	3		7
		使用時間			2:05				1:00	1:35		1:00	5:45		11:25
工学部	応用化学	使用回数	1	12	11	7	4	10	12	11	11	10	8	2	99
		使用時間	2:30	28:40	38:15	20:45	3:35	11:05	29:25	37:15	29:00	20:25	21:55	5:00	247:50
	機能材料	使用回数	1	7	9	8	5	8	18	13	11	1	2	1	84
		使用時間	2:05	7:20	14:10	8:55	7:00	14:45	24:20	24:00	20:40	0:30	1:45	1:00	126:30
分析支援センター		使用回数				1	3	1	1		2		1		9
		使用時間				1:00	10:30	4:00	1:00		4:30		1:30		22:30
合計	使用回数		2	19	21	16	12	19	32	25	24	12	14	3	199
	使用時間		4:35	36:00	54:30	30:40	21:05	29:50	55:45	62:50	54:10	21:55	30:55	6:00	408:15
		稼働日数	2	13	14	11	9	11	16	16	14	7	10	3	126
		使用人数	2	3	4	4	3	4	5	4	4	4	6	3	9

平成 23 年度(2011 年 4 月～2012 年 3 月) ナノフロー-LC 質量分析装置 LC/ESI-TOF/MS (Nano eLD) 使用実績

4F 質量分析室(2)			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	2			4	6	13	7	2	6	5	4	1	50
		使用時間	5:30			18:20	32:35	56:25	35:10	1:40	23:40	6:15	13:00	2:00	194:35
工学部	応用化学	使用回数	1	1	9	5	4	3	4		7	6	9	1	50
		使用時間	2:40	2:10	27:55	18:30	13:00	12:00	12:20		30:50	23:00	23:10	4:00	169:35
分析支援センター		使用回数	1	3	5	8	1	3	5	1	3	6		3	39
		使用時間	4:00	6:55	13:55	13:05	3:00	4:20	11:55	0:20	10:35	25:45		10:30	104:20
合計	使用回数	4	4	14	17	11	19	16	3	16	17	13	5	139	
	使用時間	12:10	9:05	41:50	49:55	48:35	72:45	59:25	2:00	65:05	55:00	36:10	16:30	468:30	
		稼働日数	4	3	9	12	9	12	11	2	12	11	9	4	98
		使用人数	3	3	6	11	5	7	5	2	6	8	9	3	21

平成 23 年度(2011 年 4 月～2012 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(1)			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				2
		使用時間								3:00	4:00				7:00
工学部	応用化学	使用回数		2	8	3							4		17
		使用時間		5:50	6:35	3:55							3:10		19:30
分析支援センター		使用回数						4	1					5	
		使用時間							14:00	1:00					15:00
合計	使用回数		2	8	3			4	2	1			4		24
	使用時間		5:50	6:35	3:55			14:00	4:00	4:00		3:10			41:30
稼働日数				2	7	3			4	1	1		3		21
使用人数				2	1	1			2	2	1		2		9

平成 23 年度(2011 年 4 月～2012 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			2	2		1	2	1	1	2			11
		使用時間			0:50	1:00		0:20	0:55	0:30	0:30	4:30			8:35
工学部	機能材料	使用回数									2	1			3
		使用時間									4:00	2:30			6:30
分析支援センター		使用回数			1	2		3		3	4		2		15
		使用時間			2:00	6:00		10:55		12:00	22:30		6:00		59:25
合計		使用回数			3	4		4	2	4	7	3	2		29
		使用時間			2:50	7:00		11:15	0:55	12:30	27:00	7:00	6:00		74:30
		稼働日数			3	3		3	2	3	7	3	2		26
		使用人数			2	2		2	1	2	4	3	1		6

平成 23 年度(2011 年 4 月～2012 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	2	2	1	2				13
		使用時間			44:00	23:00	49:00	42:00	37:00	21:00	24:00				240:00
	機能材料	使用回数		1	1	1	1					2	1	1	8
		使用時間		8:00	48:00	33:00	8:00					14:30	34:00	34:00	179:30
分析支援センター		使用回数		1	2										3
		使用時間		5:00	14:00										
合計	使用回数		2	5	2	4	2	2	1	2	2	1	1	1	24
	使用時間		13:00	106:00	56:00	57:00	42:00	37:00	21:00	24:00	14:30	34:00	34:00	438:30	
		稼働日数		2	4	2	4	2	2	1	2	2	1	1	23
		使用人数		2	3	2	2	1	1	1	1	1	1	1	3

平成 23 年度(2011 年 4 月～2012 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	2		1	3	2					9	6	3	26
		使用時間	0:30		2:00	7:30	4:30					48:00	46:15	7:15	116:00
工学部	応用化学	使用回数	3			4	7	30	20	13	18	12	1		108
		使用時間	11:45			26:00	30:00	128:40	89:00	85:00	100:45	50:00	3:00		524:10
	機能材料	使用回数		9	14	15	5		5	14	5	1			68
		使用時間		66:00	95:30	82:40	14:30		17:00	56:00	22:45	6:00			360:25
分析支援センター		使用回数	1	1				1	1	2	4	3	8	1	22
		使用時間	2:00	6:30				5:00	3:30	11:00	20:30	23:00	46:00	0:30	118:00
合計	使用回数	6	10	15	22	14	31	26	29	27	25	15	4	224	
	使用時間	14:15	72:30	97:30	116:10	49:00	133:40	109:30	152:00	144:00	127:00	95:15	7:45	1118:35	
稼働日数		5	9	12	15	10	20	18	20	18	17	13	4	161	
使用人数		3	3	4	7	7	5	5	8	8	10	6	3	24	

平成 23 年度(2011 年 4 月～2012 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	電気電子	使用回数	2	4	8	9	6	2	1	3	11	4	2	2	54	
		使用時間	4:00	19:30	30:50	35:25	23:10	4:00	1:00	6:50	29:55	12:05	6:00	5:00	177:45	
	応用化学	使用回数													2	2
		使用時間													6:00	6:00
	機能材料	使用回数	3	3	3	1		2	2	2	2					18
		使用時間	23:00	27:30	29:30	10:00		20:00	16:00	18:00	10:30					154:30
分析支援センター		使用回数				1	1								2	
		使用時間				3:00	6:00									9:00
合計	使用回数	5	7	11	11	7	4	3	5	13	4	2	4	76		
	使用時間	27:00	47:00	60:20	48:25	29:10	24:00	17:00	24:50	40:25	12:05	6:00	11:00	347:15		
		稼働日数	5	7	8	8	7	4	3	4	10	4	2	3	65	
		使用人数	3	3	3	3	3	2	2	2	5	1	1	3		

平成 23 年度(2011 年 4 月～2012 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				2	9	7	10	3	6		2	1	40
		使用時間				6:00	20:05	15:30	13:35	8:00	14:10		5:30	0:55	83:45
	分子生物	使用回数				1	3	1	2	2	3				12
		使用時間				1:30	8:30	2:00	4:30	5:50	7:00				29:20
工学部	電気電子	使用回数								1		1			2
		使用時間								2:00		3:15			5:15
	応用化学	使用回数	6	5	3	3	8	5	10	10	12	18	11	3	94
		使用時間	18:30	21:00	15:00	12:00	17:30	14:30	24:30	25:00	34:00	66:30	34:30	10:00	293:00
	機能材料	使用回数	4	12	17	10	5	9	14	10	12	18	5	4	120
		使用時間	9:05	26:00	31:50	19:15	9:00	15:10	31:40	23:00	26:40	50:25	10:30	6:20	258:55
	環境共生	使用回数	1				2		1		2	2			8
		使用時間	4:00				6:30		4:00		5:00	5:00			24:30
分析支援センター		使用回数			1	4	2	3			2				12
		使用時間			1:30	16:00	5:00	9:00			8:00				39:30
合計	使用回数	11	17	21	20	29	25	37	26	37	39	18	8	288	
	使用時間	31:35	47:00	48:20	54:45	66:35	56:10	78:15	63:50	94:50	125:10	50:30	17:15	734:15	
稼働日数		9	13	16	14	19	17	18	18	16	18	11	7	176	
使用人数		4	7	6	9	12	9	13	13	16	14	8	5	26	

平成 23 年度(2011 年 4 月～2012 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	6	2			9
		使用時間								4:00	14:00	9:00			27:00
	基礎化学	使用回数			3	18	2	1	2	2					28
工学部	機械工学	使用時間			8:00	43:45	6:15	3:35	3:10	5:10					69:55
		使用回数			2	5		3	5	3		7	4	5	34
	使用時間			8:00	17:45		11:00	20:00	9:00		31:00	13:00	17:00	126:45	
	電気電子	使用回数					1	5	7	3	13	5	1		35
	使用時間					2:00	15:30	21:30	9:00	41:20	17:00	5:00		111:20	
	応用化学	使用回数	2	1	2	3	5	3	6	2	1	2	2		29
		使用時間	8:30	2:45	8:30	11:00	19:30	10:00	15:55	4:25	2:00	6:30	8:20		97:25
	機能材料	使用回数	3	14	5	8	2	8	14	3	13	3			73
		使用時間	9:30	31:10	10:00	20:15	6:30	11:05	34:50	7:30	40:00	16:00			186:50
	環境共生	使用回数									1	2		1	4
地図科学研究センター	使用時間									4:00	4:00		6:00	14:00	
	使用回数										9			9	
	使用時間										8:00			8:00	
分析支援センター	使用回数		6	4	1	4	2	2	6	3		3		31	
	使用時間		30:00	20:00	1:30	16:00	9:00	8:00	30:00	12:00		12:30		139:00	
合計	使用回数	5	21	16	35	14	22	36	21	47	19	11	5	252	
	使用時間	18:00	63:55	54:30	94:15	50:15	60:10	103:25	73:05	121:20	79:30	44:50	17:00	780:15	
稼働日数		5	12	14	17	10	11	20	17	15	14	11	5	151	
使用人数		2	7	7	10	8	10	12	8	15	10	5	2	41	

平成 23 年度(2011 年 4 月～2012 年 3 月) 低温低真空走査型電子顕微鏡 LV-SEM (HITACHI S-3400N) 使用実績

3F 分析電子顕微鏡室(2)			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
教育学部	理科教育	使用回数				3	1	3		4	8		3	1	23
		使用時間				18:00	2:00	20:00		16:00	22:00		21:00	5:00	104:00
理学部	基礎化学	使用回数										2			2
		使用時間										4:00			4:00
工学部	応用化学	使用回数			1		4	1	4			2			12
		使用時間			3:00		20:30	5:00	12:30			5:00			46:00
	機能材料	使用回数									1	1			2
		使用時間									2:30	9:00			11:30
分析支援センター		使用回数	4			2	1		2	5	10		1		25
		使用時間	18:35			8:00	1:30		11:00	65:00	76:00		8:00		188:05
合計	使用回数		4		1	5	6	4	6	9	19	5	4	1	64
	使用時間		18:35		3:00	26:00	24:00	25:00	23:30	81:00	100:30	18:00	29:00	5:00	353:35
稼働日数			3		1	5	6	4	6	6	10	4	4	1	50
使用人数			1		1	2	3	2	3	2	4	2	2	1	6

平成 23 年度(2011 年 4 月～2012 年 3 月) 超高分解能走査型電子顕微鏡 FE-SEM (HITACHI S-4800) 使用実績

1F 高分解能電子顕微鏡室			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										1			1
		使用時間										3:00			3:00
工学部	電気電子	使用回数		1			1	3	1	1	1		1		9
		使用時間		2:00			2:00	6:00	2:00	2:00	1:30		5:30		21:00
	応用化学	使用回数	1										1	1	3
		使用時間	2:00										3:00	2:00	7:00
	機能材料	使用回数				2	3	2	2	1	4	3	2		19
		使用時間				6:00	10:00	6:00	5:00	4:05	13:35	14:00	7:00		65:40
分析支援センター		使用回数				5	1	4				3	1		14
		使用時間				18:00	2:00	10:00				7:55	4:00		41:55
合計	使用回数		1	1		7	5	9	3	2	5	7	5	1	46
	使用時間		2:00	2:00		24:00	14:00	22:00	7:00	6:05	15:05	24:55	19:30	2:00	138:35
稼働日数			1	1		7	5	7	3	2	4	6	5	1	42
使用人数			1	1		3	4	3	3	2	3	2	4	1	6

平成 23 年度(2011 年 4 月～2012 年 3 月) 透過型分析電子顕微鏡 Technai G2 20 使用実績

1F 高分解能電子顕微鏡室			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
工学部	応用化学	使用回数			2		1								3
		使用時間			19:00		8:00								27:00
	機能材料	使用回数									3				3
		使用時間									12:00				12:00
分析支援センター	分析支援センター	使用回数		1		1			1	4		2			9
		使用時間		10:00		12:00			7:00	36:00		14:00			79:00
合計	使用回数			1	2	1	1		1	4	3	2			15
	使用時間			10:00	19:00	12:00	8:00		7:00	36:00	12:00	14:00			118:00
稼働日数				1	2	1	1		1	4	3	2			15
使用人数				1	1	1	1		1	1	2	1			3

平成 23 年度(2011 年 4 月～2012 年 3 月) 透過型電子顕微鏡 TEM(H-7500) 使用実績

理学部2号館 生体電子顕微鏡室			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
教育学部	理科教育	使用回数		1	4		3	4						2	14
		使用時間		2:00	8:00		6:00	10:00						10:00	36:00
理学部	基礎化学	使用回数						1	2			1	1		5
		使用時間						5:00	7:30			2:00	2:00		16:30
	分子生物	使用回数								6					6
		使用時間								12:00					12:00
	生体制御	使用回数		2			1	1	3	3	8				18
		使用時間		4:00			2:00	4:00	6:30	8:00	20:00				44:30
合計	使用回数			3	4		4	6	5	9	8	1	1	2	43
	使用時間			6:00	8:00		8:00	19:00	14:00	20:00	20:00	2:00	2:00	10:00	109:00
稼働日数				3	2		4	6	5	6	8	1	1	2	38
使用人数				2	1		2	3	2	2	1	1	1	1	5

平成 23 年度(2011 年 4 月～2012 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
教育学部	理科教育	使用回数	3	4		1		2	2		5				17
		使用時間	9:00	13:00		3:00		5:30	4:00		10:00				
理学部	分子生物	使用回数					5	6	3	4				4	22
		使用時間					16:00	16:30	8:00	7:15				8:20	56:05
	生体制御	使用回数	6	18	11	9	4	2	6	5	10	12	10	2	95
		使用時間	11:00	39:50	20:00	17:00	7:20	4:00	10:00	8:30	15:15	31:30	27:00	11:30	202:55
工学部	機能材料	使用回数			1										1
		使用時間			1:05										1:05
	環境共生	使用回数												6	6
		使用時間												6	14:00
分析支援センター		使用回数	2	4	3	3	3	1	1	4	2		1	1	25
		使用時間	3:30	6:10	4:00	7:00	4:00	1:00	2:00	7:00	7:00			2:00	1:45
合計	使用回数	11	26	15	13	12	11	12	13	17	12	21	3	166	
	使用時間	23:30	59:00	25:05	27:00	27:20	27:00	24:00	22:45	32:15	31:30	51:20	13:15	364:00	
稼働日数		7	13	11	11	10	9	9	10	12	11	15	3	121	
使用人数		5	6	5	3	4	4	5	6	7	2	6	2	18	

平成 23 年度(2011 年 4 月～2012 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
理学部	基礎化学	使用回数			1					2			1		4
		使用時間			4:00					5:00			4:30		13:30
工学部	機械工学	使用回数							1						1
		使用時間							6:00						6:00
	応用化学	使用回数	2	4	4	9	2	6	5	4	6	15	5	1	63
		使用時間	3:30	14:00	16:50	27:15	8:00	20:00	16:00	16:00	21:20	50:00	19:00	4:00	215:55
	機能材料	使用回数						1	1	5	1	2	1		11
		使用時間						1:10	4:00	16:00	4:00	6:00	4:30		35:40
工学部	環境共生	使用回数										1			1
		使用時間										6:00			6:00
	分析支援センター	使用回数	2	1	1	2	2	3	2	3	2	3	6	2	29
		使用時間	7:10	3:20	3:30	5:00	9:30	10:30	5:50	13:00	1:50	8:40	13:55	9:00	91:15
合計	使用回数		4	5	6	11	4	10	9	14	9	21	13	3	109
	使用時間		10:40	17:20	24:20	32:15	17:30	31:40	31:50	50:00	27:10	70:40	41:55	13:00	368:20
稼働日数			4	5	6	9	4	9	6	11	6	15	12	3	90
使用人数			2	3	4	3	3	5	6	4	4	8	6	2	16

平成 23 年度(2011 年 4 月～2012 年 3 月) 粉末X線回折装置(水平型) UltimaIII 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	5						10	6		22
		使用時間			2:00	7:55						14:00	10:00		33:55
工学部	電気電子	使用回数	3	10	17	16	8	11	9	11	21	33	19	4	162
		使用時間	5:00	15:00	28:05	23:50	14:05	16:10	14:40	16:50	30:10	54:30	32:20	6:30	257:10
	応用化学	使用回数	4	4	19	2	12	7	15	21	21	17	3	2	127
		使用時間	5:30	6:00	27:00	3:00	18:10	11:00	24:00	33:40	30:00	20:50	2:40	2:30	184:20
	機能材料	使用回数	16	35	67	90	56	56	82	83	93	72	18	2	670
		使用時間	24:15	59:15	106:40	128:45	87:05	88:25	125:50	122:30	137:45	141:45	22:15	5:00	1049:30
工学部	環境共生	使用回数											2	1	3
		使用時間											3:20	4:00	7:20
	地図科学研究センター	使用回数	1							13	6	1			21
		使用時間	2:00							25:30	12:00	2:00			41:30
分析支援センター	使用回数			5	1	1	2	1				2	2		14
	使用時間			15:00	3:00	3:00	62:20	3:00				95:00	97:00		278:20
合計	使用回数		24	54	105	114	78	75	106	128	141	135	50	9	1019
	使用時間		36:45	95:15	166:45	166:30	181:40	118:35	164:30	198:30	209:55	328:05	167:35	18:00	1852:05
稼働日数			14	18	22	20	17	20	20	20	17	18	12	7	205
使用人数			14	28	45	36	35	34	35	45	51	42	23	8	98

平成 23 年度(2011 年 4 月～2012 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
工学部	機械工学	使用回数							1			1	1		3
		使用時間							1:00			1:00	1:00		3:00
	応用化学	使用回数			13	8	15	10	25	18	8	16	2	1	116
		使用時間			24:00	11:50	30:10	22:00	39:00	33:10	14:40	28:20	2:30	2:00	207:40
	機能材料	使用回数				2	1								3
		使用時間				2:00	1:20								3:20
地図科学研究センター		使用回数		1											1
		使用時間		9:00											
分析支援センター		使用回数			1	1		5							7
		使用時間			2:00	2:00		10:15							
合計	使用回数		1	14	11	16	15	26	18	8	17	3	1	130	
	使用時間		9:00	26:00	15:50	31:30	32:15	40:00	33:10	14:40	29:20	3:30	2:00	237:15	
稼働日数			1	10	7	9	10	16	12	6	10	3	1	85	
使用人数			1	4	5	4	3	5	4	4	5	3	1	12	

平成 23 年度(2011 年 4 月～2012 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		2	5	9	11	35	18		10	12	8	3	113
		使用時間		24:00	65:00	124:00	127:00	247:10	115:00		82:00	157:00	94:30	45:00	1080:40
	機能材料	使用回数						2			1				3
		使用時間						4:00			6:00				10:00
合計	使用回数			2	5	9	11	37	18		11	12	8	3	116
	使用時間			24:00	65:00	124:00	127:00	251:10	115:00		88:00	157:00	94:30	45:00	1090:40
稼働日数				2	4	9	11	19	10		9	10	8	3	85
使用人数				1	2	3	3	6	4		5	2	3	2	8

平成 23 年度(2011 年 4 月～2012 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			2				5	2	6	3	3		21
		使用時間			3:00				7:50	6:00	13:30	5:10	5:30		41:00
分析支援センター		使用回数						2							2
		使用時間						6:00							6:00
合計	使用回数				2			2	5	2	6	3	3		23
	使用時間				3:00			6:00	7:50	6:00	13:30	5:10	5:30		47:00
稼働日数					2			2	3	2	4	3	3		19
使用人数					1			1	2	2	2	1	1		5

平成 23 年度(2011 年 4 月～2012 年 3 月) 卓上型粉末 X 線回折装置 (水平型) XRD (BRUKER D2 PHASER) 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	2				9
		使用時間					1:00		12:00	12:00	8:00				33:00
分析支援センター		使用回数					2								2
		使用時間					3:00								3:00
合計		使用回数					3		3	3	2				11
		使用時間					4:00		12:00	12:00	8:00				36:00
稼働日数							3		3	3	2				11
使用人数							3		1	1	1				3

平成 23 年度(2011 年 4 月～2012 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	物理	使用回数					1								1
		使用時間					8:00								8:00
	基礎化学	使用回数		3	8	9	2	4	12	9	7	6	9	2	71
		使用時間		10:55	70:35	63:10	9:35	34:30	96:55	85:15	91:25	68:05	188:35	12:00	731:00
工学部	応用化学	使用回数			1				1	1			2		5
		使用時間			1:25				10:00	22:00			2:00		35:25
分析支援センター		使用回数						1			2	4			7
	使用時間						26:00			33:00	68:35			127:35	
合計	使用回数		3	9	9	3	5	13	10	9	10	11	2	84	
	使用時間		10:55	72:00	63:10	17:35	60:30	106:55	107:15	124:25	136:40	190:35	12:00	902:00	
稼働日数			2	7	8	2	5	11	10	9	9	8	2	73	
使用人数			1	2	2	3	5	4	4	5	6	3	1	13	

平成 23 年度(2011 年 4 月～2012 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	2	12	6	7	10	5	9	13	3	6	13	12	98
		使用時間	10:45	130:40	68:30	129:25	133:05	16:50	81:10	176:00	33:15	94:25	202:00	183:15	1259:20
工学部	応用化学	使用回数	5		3	2	4	5	5	8	5	5	8		50
		使用時間	82:00		49:00	21:00	73:30	79:00	97:30	132:00	96:30	63:00	83:30		777:00
	環境共生	使用回数										5			5
		使用時間										57:00			57:00
分析支援センター		使用回数	3	5	13	5	2	8	4	3	9	7	5	1	65
		使用時間	95:20	100:45	201:45	74:45	15:00	121:00	103:00	54:00	183:00	81:30	47:30	2:00	1079:35
合計	使用回数		10	17	22	14	16	18	18	24	17	23	26	13	218
	使用時間		188:05	231:25	319:15	225:10	221:35	216:50	281:40	362:00	312:45	295:55	333:00	185:15	3172:55
		稼働日数	9	14	18	13	14	14	15	21	15	18	19	10	180
		使用人数	3	4	5	5	5	4	4	6	6	7	6	5	

平成 23 年度(2011 年 4 月～2012 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
分析支援センター	使用回数		1									2		3
	使用時間		7:00									6:00		13:00
合計	使用回数		1									2		3
	使用時間		7:00									6:00		13:00
稼働日数			1									2		3
使用人数			1									1		1

平成 23 年度(2011 年 4 月～2012 年 3 月) 赤外分光光度計 System 2000 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	7	11	1		4	6	7	2	4	1	2		45
		使用時間	7:05	9:20	2:45		7:30	6:10	13:30	1:20	4:15	1:00	2:15		55:10
工学部	応用化学	使用回数		2	1	3	2	6	6	8					28
		使用時間		1:10	2:00	1:55	0:35	3:00	5:20	4:15					18:15
	機能材料	使用回数		2	1	9	5	8	4	16	3				48
		使用時間		3:30	2:00	15:30	6:05	11:30	7:25	27:00	4:30				77:30
分析支援センター		使用回数		2	3			2	3	1					11
		使用時間		4:20	6:00			5:30	4:00	0:10					20:00
合計	使用回数	7	17	6	12	11	22	20	27	7	1	2			132
	使用時間	7:05	18:20	12:45	17:25	14:10	26:10	30:15	32:45	8:45	1:00	2:15			170:55
稼働日数		5	13	5	11	7	11	12	17	6	1	1			89
使用人数		5	7	4	4	4	9	10	7	5	1	2			23

平成 23 年度(2011 年 4 月～2012 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	6	8	12	9	1	15	12	18	13	7	5	106
		使用時間	14:00	17:15	20:50	19:15	2:00	42:55	27:00	39:45	30:15	17:00	10:00	240:15
合計	使用回数	6	8	12	9	1	15	12	18	13	7	5		106
	使用時間	14:00	17:15	20:50	19:15	2:00	42:55	27:00	39:45	30:15	17:00	10:00		240:15
稼働日数		5	8	12	9	1	11	9	11	9	5	3		83
使用人数		3	4	3	3	1	3	3	4	3	1	2		5

平成 23 年度(2011 年 4 月～2012 年 3 月) 顕微フーリエ変換赤外分光光度計 Micro FT-IR (Hyperion) 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		1	2	8	5	13	4	10	2			45
		使用時間		7:00	17:00	53:30	36:30	72:00	32:15	43:00	20:00			281:15
分析支援センター		使用回数	1							1		1		4
		使用時間	2:00								2:00		7:00	8:00
合計	使用回数	1	1	2	8	5	13	4	11	2	1	1		49
	使用時間	2:00	7:00	17:00	53:30	36:30	72:00	32:15	45:00	20:00	7:00	8:00		300:15
稼働日数		1	1	2	8	5	11	4	8	2	1	1		44
使用人数		1	1	1	1	1	1	1	2	1	1	1		3

平成 23 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	20	19	25	25	22	21	22	23	22	22	25	23	269
時間	30:06	31:09	98:43	101:40	52:50	52:55	78:08	71:47	107:11	135:06	51:27	41:23	852:30

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	546,200	111,700	190,600	22,500	56,300
受入数量	0	111,400	37,800	0	222,000
使用数量	0	74,900	228,300	22,500	241,200
年度末保管数量	546,200	148,100	0	0	37,100

平成 23 年度動物飼育室利用実績

利用実績（入室回数）

	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月	合計
一般飼育室	351	431	465	371	381	466	440	437	468	422	329	371	4932
SPF飼育室	66	67	84	63	68	66	74	64	64	60	53	55	784

使用数

		4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月	合計
マウス	grt	124	110	76	167	154	100	161	122	143	195	114	678	2144
	Slitrik 6 KO	0	0	1	1	1	1	3	3	0	1	1	0	12
	BDF1	1	0	0	11	3	0	6	0	4	0	8	0	33
	C57BL/6J	2	19	13	14	6	36	11	7	35	34	11	7	195
	ICR	1	6	42	0	0	0	19	2	0	0	0	0	70
	ddy	1	0	65	66	10	11	5	15	18	3	0	0	194
	小計	129	135	197	259	174	148	205	149	200	233	134	685	2648
ラット	Wistar	12	15	86	54	54	90	99	100	116	142	44	28	840
	long-evans	1	0	1	1	0	0	0	4	0	8	4	3	22
	小計	13	15	87	55	54	90	99	104	116	150	48	31	862
トガリネズミ	Suncus murine (kat)	25	31	30	34	22	38	25	42	73	219	34	33	606
	Suncus murine (EDS)	0	0	0	0	0	0	0	0	1	3	0	4	8
	小計	25	31	30	34	22	38	25	42	74	222	34	37	614

編集後記

昨年(平成23年)科学分析支援センターでは、震災時に破損した400MHzの核磁気共鳴装置の更新、震災の影響を受けた機器の再調整や節電対策に伴う機器利用の制限など利用者の方には大変ご迷惑をおかけした一年間でした。また、世間でも震災の復興ニュースであふれておりました。

この編集後記を書いております2012年を振り返って、本年度も昨年の震災の影響が政治、経済面、環境面に現われ、非常に不安定で激動の年だと実感します。そう考えると今後も概算要求での機器の導入は難しいのかと考えさせられます。

今後も教育や研究環境に窮しつつも、素晴らしいサイエンスがこの埼玉大学から発信されることを祈っております。科学分析支援センターではそれを精一杯サポートしたいと思います。

末筆にて恐縮ですが、ご寄稿の依頼に快く応じていただきました執筆者の皆様方、ご健康とますますのご発展を祈念いたします。また、今回のCACS FORUMの発刊にあたり原稿と格闘し編集の労を執っていただきました、新美智久専門技術職員、高岸昌弘技術補佐員にこの場をかりて厚くお礼申し上げます。

(文責 安武 幹雄)

CACS FORUM

埼玉大学研究機構 科学分析支援センター機関誌

No. 3 2012. 12

発行者 埼玉大学研究機構 科学分析支援センター

さいたま市桜区下大久保255

URL <http://www.mlsrc.saitama-u.ac.jp/>

TEL 048(858)3670 (ダイヤルイン)

FAX 048(858)3707

印刷所 文進堂印刷株式会社

さいたま市岩槻区仲町1-10-13



科学分析支援センター