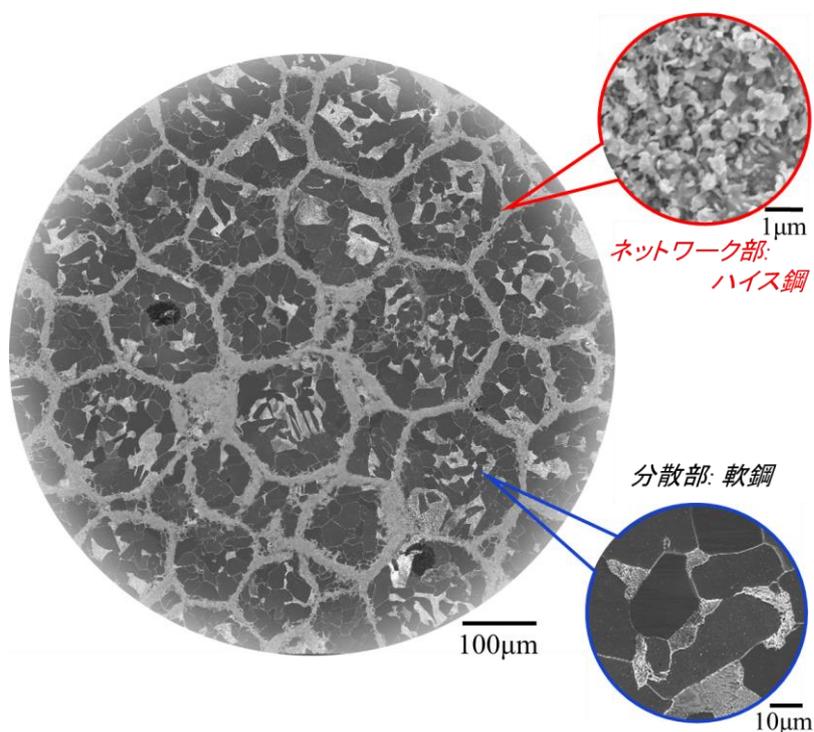


静岡理科大学 先端機器分析センター

平成 30 年度利用報告書



ハイス鋼／炭素鋼複合調和組織材料の電子顕微鏡写真: 薄いコントラストのネットワーク状に高強度のハイス鋼を配置し、その間に延性に優れた軟鋼(低炭素鋼)を配置した構造を有する。このような組織構造を有する材料は高強度かつ高延性の優れた機械的特性を示す。

機械工学科 藤原研究室

目次

	ページ
巻頭言 — 静岡理工科大学 先端機器分析センター センター長 吉田豊 —	P. 1
1. 研究紹介	P. 2
2. 修士論文研究報告	P.36
3. 機器利用状況報告	P.47
✓ 学内利用状況	
✓ 学外利用状況	
4. 装置紹介	P.48
✓ 走査プローブ顕微鏡	
✓ 核磁気共鳴装置	
5. 分析事例	P.49
✓ 全自動水平型多目的 X 線回折装置を用いた薄膜 X 線回折法による高分子薄膜の評価	
✓ 核磁気共鳴装置を用いた水の ^{17}O -NMR 測定	
6. 機器分析講座実施報告	P.52
✓ 「金型・金属材料の開発と歪・破壊解析」	
✓ 「ガスクロマトグラフ質量分析計の基礎」	
編集後記	

巻頭言

*Nur wer die Sehnsucht kennt
Weiß, was ich leide!
Allein und abgetrennt
Von aller Freude,
Seh ich ans Firmament
Nach jener Seite.*



Johann Wolfgang von Goethe

平成20年度から10年間、地域研究拠点・先端機器分析センターの構築と運営にセンター長として携わって参りました。振り返りますと、平成22年から26年度は「文部科学省・私立大学戦略的研究基盤生成支援事業」に採択され、「省資源型の地域産業創成を目指した微量元素分析・マッピング技術の開発と応用」という課題で大型研究プロジェクト(プロジェクト予算総額:4億3千万円)を実施いたしました。この事業は開学20周年記念事業の一環で、平成23年2月には建屋が完成し、研究基盤機器を整備し、平成24年2月20日に「先端機器分析センター開所式」を挙行いたしました。これにより、地域企業の皆様と産学連携による省資源型地域産業創成を目的とした共同研究を実施し、地域の先端研究開発の拠点形成を目指しました。

プロジェクトでは、本学教員が開発した「顕微メスバウア分光装置」や「食品安全性評価装置」などの微量元素分析・画像化(マッピング)のための基盤分析評価装置に、電子線マイクロアナライザー(EPMA)や核磁気共鳴(NMR)などの汎用分析機器を組合せて独自の分析技術を確立し、半導体材料・非鉛系セラミックス材料・小型強力磁石材料等の機能性材料開発と農水産物の安全性評価、機能性食品開発に応用することを目的といたしました。同時に、機能性材料や食品の評価技術を地域産業へ普及活動を積極的に行ってきました。その結果、先端機器分析センターは全国的にもまれな**地域に開かれた研究拠点**として、利用者協議会への参加が99事業所に達し、静岡県や袋井市、浜松市、静岡市など地域の研究機関との連携も積極的に展開しています。年間200件にもおよび外部利用者、1700件の学内ユーザー数は国内で最も開かれた汎用基盤装置を有する材料研究の拠点に成長いたしました。また、10年間に22回の機器分析講座、7回の専門研究会、3回の国際会議も開催いたしました。整備された分析機器は29機種、新たな教員採用の際にも候補者の方々が本学に着任する際の大きな動機にもなっていると聞いています。また、現在計画中の「精密金型研究センター(仮称)」設立にも本センターは積極的に支援致します。

開学30周年を迎える来年度からは、齋藤明広教授(物質生命科学科)新センター長を中心に、脇川祐介講師に加えて早川課長の後任技術職員、そして早川一生氏も非常勤職員として勤務いただける予定です。今後とも皆様の先端機器分析センターにご支援とご協力をお願いいたします。

平成31年3月吉日
先端機器分析センター・センター長
吉田 豊

1. 研究紹介

研究紹介リスト

「自動車用鉄鋼材料の疲労強度向上に関する研究」	機械工学科	三林雅彦	教授	P. 3
「固体触媒による BDF の合成」	機械工学科	十朱 寧	教授	P. 4
「電界現象を利用した超硬合金のミーリング加工の研究」				
「鉄イオン添加電解液による六価クロム生成防止の研究」				
「パルス放電による金属表面への窒化ホウ素 (BN) 層形成の研究」	機械工学科	後藤昭弘	教授	P. 6
「超硬/ハイス鋼複合調和組織材料の微細組織と機械的特性」	機械工学科	藤原 弘	教授	P.12
「反応性 RF マグネトロンスパッタリング法による AlN 単結晶化技術の開発」	電気電子工学科	小澤哲夫	教授	P.14
「次世代電池電極利用に向けた、ブロンズ型 TiO ₂ の合成・構造解析」	電気電子工学科	東城友都	講師	P.16
「永久磁石の新材料探索と磁区構造の研究」	物質生命科学科	小林久理眞	教授	P.18
「顕微メスバウア分光法による金型の加工欠陥の観察」	物質生命科学科	吉田 豊	教授	P.20
「ケイ酸カリウムへの添加物の耐水性への効果」	物質生命科学科	山崎誠志	教授	P.22
「ニトロ含有ハイドロゲル薄膜による結晶生成を利用した一滴ごとの雨中の硝酸イオン分析」	物質生命科学科	南齋 勉	講師	P.23
「環境調和型有機合成反応の開発と生物活性物質合成への応用」	物質生命科学科	桐原正之	教授	P.25
「紅藻ソゾ由来の新規含ハロゲン二次代謝産物の探索とその活用」	物質生命科学科	鎌田 昂	講師	P.27
「機能性高分子を用いたバイオマテリアルの開発」	物質生命科学科	小土橋陽平	講師	P.29
「ニホンウナギに見出した遺伝的集団構造にういて各種相関を調査」	物質生命科学科	常吉俊宏	教授	P.31
「畑土壌での有機物分解や病原微生物の化学生態・分子生態学的研究」	物質生命科学科	齋藤明広	教授	P.32
「非可食性の天然物（白樺外樹皮から抽出したベチュリン）を用いたバイオポリエステル合成と熱による架橋」	ヤマハ株式会社 研究開発部 第2研究開発部	岡田升宏 氏		P.34

「自動車用鉄鋼材料の疲労強度向上に関する研究」

氏名 三林 雅彦 静岡理科大学 理工学部 機械工学科教授

1. 概要

自動車の駆動系部品には、極めて高強度な鉄鋼材料が用いられるが、それを更に強化する技術について本研究室（材料強度学研究室、トヨタ自動車との連携）にて研究中。その技術課題について先端分析技術を用いて、現象究明、解決策の検討に着手した。

2. 「ショットピーニングの現象解析」

強度設計上の主要因子である疲労強度について、著しい向上が見込める技術がショットピーニング処理（下図）であるが、弊害として生じる現象が「部材エッジ部の欠け（例えば歯車の歯先欠け）」である。その発生要因を探るため、処理に伴う材料の微視的变化をメスバウア顕微鏡により捉える試みに着手した（物質生命科学科 吉田教授と連携）。

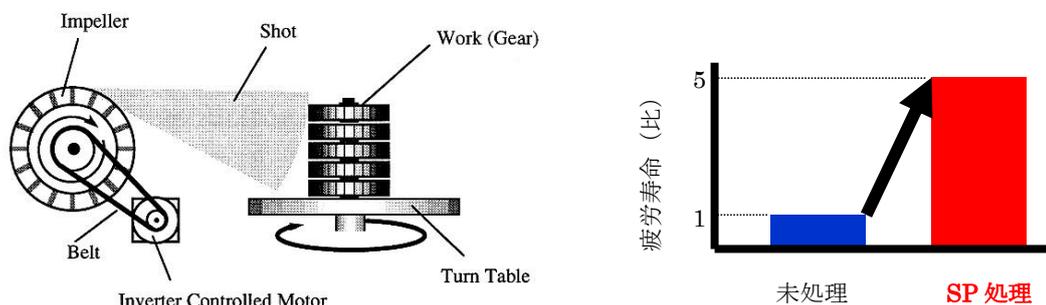


図1 ショットピーニング処理とその効果

3. 「鉄鋼材料の疲労強度予測技術」

疲労強度は強度設計上、極めて重要な因子であるが、その測定には長期に渡る繰り返し負荷を部材に与え、破壊を確認する必要がある。そこで、「疲労強度」と静的引張試験から得られる「材料の応力-ひずみ特性」との関係を実験調査し、簡易な疲労強度予測を試みた。疲労試験後にはSEM破面解析を行い、確実な疲労破壊の確認を行った。

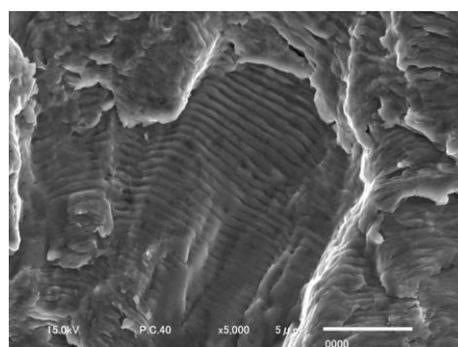


図2 破面解析例(ストライエーション, SUS304)

4. 謝辞

先端機器分析センター長の吉田先生には、ショットピーニングの解析にあたり、メスバウア分光分析で多大なるご協力を頂いております。また早川氏、脇川氏にはSEMの維持管理、操作方法のご説明等、大変お世話になっております（継続中）。今後とも、よろしくお願い致します。

5. 利用機器 メスバウア顕微鏡、走査型電子顕微鏡 (SEM)

6. 平成30年度研究業績 外部未発表(研究着手段階)、「疲労強度予測」は学部生卒業研究として報告

「固体触媒によるBDFの合成」

氏名 十朱 寧 静岡理科大学 理工学部 機械工学科 教授

1. 概要

バイオディーゼル燃料(BDF)は、有害物質の排出を低減できることから近年その利用が注目されている。BDFの工業的な製造は主にNaOHなどの塩基触媒を用いた方法が利用されている。しかし、この方法は反応後の触媒の回収が困難であり、また生成物の中和や洗浄といった工程が必要なため、近年では固体触媒の利用が注目されている。本研究では、中和や洗浄工程の必要のない固体触媒(ゼオライト)を用いたBDF合成を行い、合成率の向上を図ることを目的とする。また、BDF燃焼実験を行い、BDFの燃料としての特性を確認する

2. 実験

2.1 触媒調製

本実験では固体触媒としてゼオライトを使用する。ゼオライト単体ではナトリウム量が少ないため3gのゼオライトに6molの水酸化ナトリウム65mlを添加し、24時間攪拌する。その後電気炉を用いて2時間焼成する。

2.2 BDF合成実験

メタノール1.6ml、植物油8ml、ゼオライト1.6mlを試験管に入れる。その後、試験管を超音波発生装置(100Wと600W)に設置し28kHzの超音波をそれぞれ1時間照射する。反応終了後すぐに冷水で冷ます。それから、先端機器分析センターに設置してあるGC・MSでBDF合成率を測る。

3.3 BDF燃焼実験

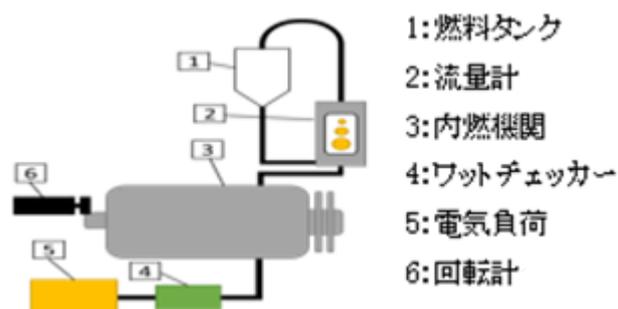


図1 燃焼実験装置図

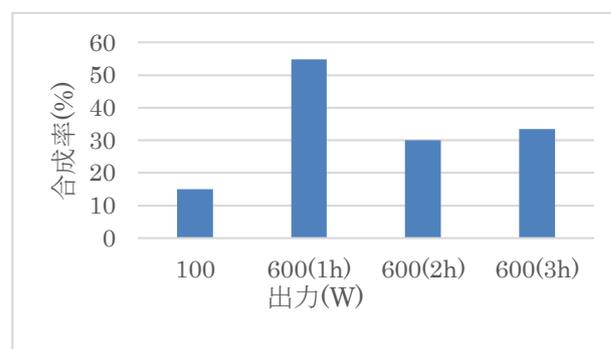


図2 BDF合成率の比較

図1にBDFを燃料とするエンジン性能試験の実験システムを示す。汎用ディーゼル発電エンジン(株式会社パーテック:KDE2.0E)を用いて0Wから1600Wまで順に負荷をかけていき、回転数、負荷、3.5ml消費にかかった時間、電圧、電流を測定する。この際の燃料は軽油、BDF、混合燃料(B5)を用いて実験を行い、それぞれの熱効率を比較することを目的とする。

3. 結果と考察

BDF合成実験の合成率の比較を図2に示す。図3から出力の高い超音波発生装置を使用したほうがBDFの合成率が高いことがわかる。出力600Wで時間を延ばしても合成率が向上しなかった原因として超音波の出力に触媒が耐えきれず、碎けてしまったことが考えられる。超音波の照射方法など改善が必要だと考えられる。

図3に燃焼実験で得られた熱効率の比較を示す。図3から混合燃料の熱効率が高いたことがわかる。熱効率の値に大きな差が見られなかったことからBDFや混合燃料は軽油の代替燃料として十分に実用できる範囲だと考えられる。

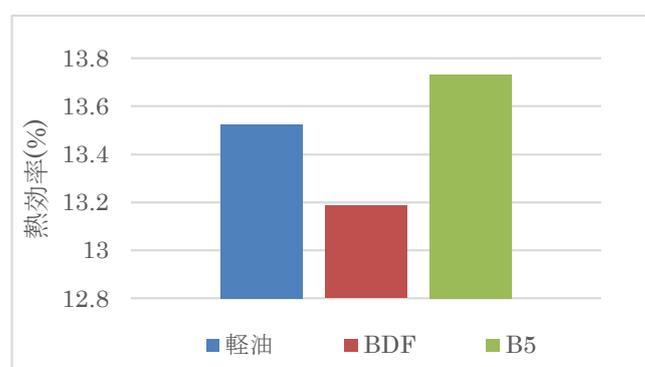


図3 熱効率の比較

4. 結論

超音波発生装置の出力を上げると、BDFの合成率も向上することが確認できた。BDF燃焼実験では軽油と近い数値の熱効率を得られたため、BDFが軽油の代替燃料として実用できる範囲だと分かった。

5. 謝辞

研究の遂行にあたり、本学先端機器分析センターの技術職員である早川一生氏ならびに脇川祐介氏にご協力をいただき、感謝の意を表す。また、本研究の一部は日本学術振興会科学研究費基盤研究(C) No.17K06213の助成によって行われものである。

6. 利用機器

ガスクロマトグラフ質量分析計(GCMS)

7. 平成30年度研究業績

(学会発表)

- (1) N. Zhu, M.-C. Kuo and L. Liu “Investigation of Solid Catalyst Poisoning Characteristics for Bio-diesel Fule(BDF) Synthesis by Using Ultrasonic Irradiation.” *Proceedings of The 9th TSME International Conference on Mechanical Engineering*, AEC0014(2017 Thailand).
- (2) 十朱寧, 郭銘騏, 環境調和型超音波照射によるBDFの合成, 2018 日本機械学会熱工学カンファレンス、(2018, 富山大学)

「電解現象を利用した超硬合金のミーリング加工の研究」

氏名 後藤 昭弘 静岡理科大学 理工学部 機械工学科 教授
 中田 篤史 静岡理科大学 理工学部 電気電子工学科 准教授
 王 思聰 静岡理科大学 特別研究生 (静岡大学 博士課程)
 坂部 晃紀 静岡理科大学 理工学部 機械工学科
 白井 康介 静岡理科大学 工作センター
 脇川 祐介 静岡理科大学 総合技術研究所 研究員

1. 概要

本研究では、超硬合金の高速・高精度な加工方法として複合加工について検討する。超硬合金の加工、特に、冷間鍛造金型等を対象にした3次元の高速・高品位・高精度加工を、電解作用を利用した回転工具による加工で実現することを目指す。

2. 加工方法の概略

本研究で提案する加工方法の構想図を図1に示す。絶縁の硬質材料の粒子を導電性材料で結合した回転工具を用い、回転工具と工作物である超硬合金との間に導電性の電解液を介して電流を流すことにより、工作物の結合材料であるCoを除去しつつ、局部的に脆弱化した材料を絶縁の粒子で除去する。今回の実験では、図に示すようなダイヤモンド電着工具を用いる。電解液を加工部分近くに吹きかけ、工具の回転により加工部分、すなわち、工具本体と工作物との間隙に導く。Coが抜けて脆くなった超硬合金表面を効率的に切れ刃で削り取ることを狙う。

3. 実験装置の構成

今回の実験では粒径約 $50\mu\text{m}$ のダイヤモンドを電着した先端ボールタイプの工具を使用した。回転工具を絶縁膜を介してスピンドルに固定し、工具の軸の部分にブラシを押し当てて給電した。電着砥石工具を用いて、超硬合金を切削する際の切削抵抗を測定するため、図2に示すような簡易切削抵抗測定装置を作成した。

ひずみゲージを鋼材のブロックに貼り、ロードセルとした。図の超硬合金の左端に力を与えて力と出力電圧の関係と取り、キャリブレーションを行った。その結果を図6に示す。今回の切削試験では、切削時の力が図4で右向きに加わるように、超硬合金の図の手前の面を、工具を右向きに動かして加工した。

4. 加工結果

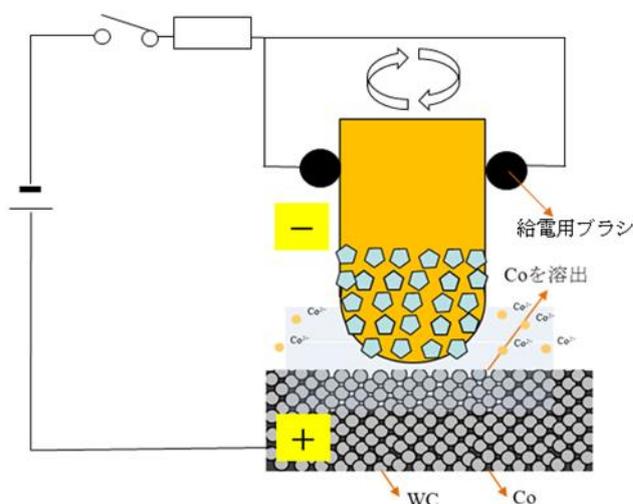


図1 加工方法の概略

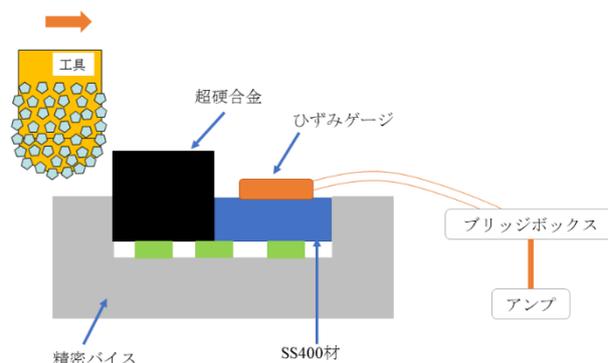


図2 切削抵抗測定装置

電解作用の有り無しで、加工面の比較を行った。図3に「電解作用無し」で加工した超硬合金の加工面、図4に「電解作用有り」で加工した超硬合金の加工面の SEM 写真を示す。図8の電解無しの加工面では滑らかな切削痕が観察されるのに対し、図4の電解有りの加工面では、表面が細かく砕けているように観察される。電解有りの加工では、狙い通りに Co を溶出させることができ、Co の抜けた超硬合金を砕きながら除去していると推測できる。

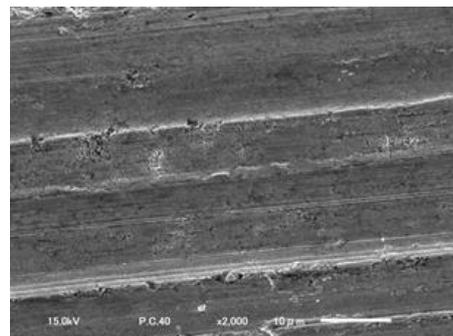


図3 電解無しの加工面

そこでそれぞれの面の EDS による成分元素分析の結果を、表1に示す。加速電圧は15kVとして、分析を行った。電解無しの条件で加工した面は、ほぼその成分の比率になっていた。一方、電解有りの条件で加工した面では、Co の量が大きく減少していた。このことから、切削抵抗が低減できた理由は、Co の溶出による加工部位の材料脆弱化にあると考えることができる。前述のように、電解作用による超硬合金の変化は、Co の溶出だけではなく、Co の酸化、W の酸化も考えられるが、電解有りの加工面と電解無しの加工面とで、酸素の量がほとんど変化のないことから、今回の電解の条件（電圧5V）では、電荷の多くが、Co の溶出に使われたと推測している。

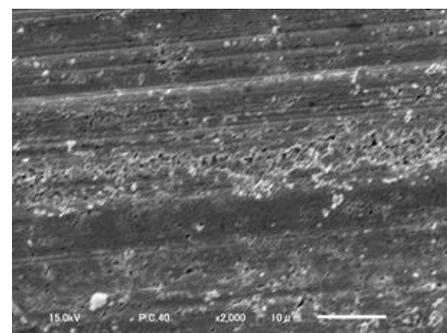


図4 電解有りの加工面

5. 謝辞

本研究の一部は、科学研究費助成事業（基盤研究（C））（課題番号18K03884）によって実施されました。筆者らは総合科学技術・イノベーション会議のSIP（戦略的イノベーション創造プログラム）「革新的設計生産技術」次世代型高性能電解加工機の研究開発（管理法人：NEDO）により研究を行いました。今回もこのプログラムにより整備された装置により実施されました。ここに記して深く感謝いたします。

6. 利用機器

走査型電子顕微鏡(SEM)

7. 平成30年度研究業績

（学会発表）

- (1) 王思聰, 坂部晃紀, 後藤昭弘, 中田篤史, 白井康介, 脇川祐介, 早川邦夫, 酒井克彦: 電解現象を利用した超硬合金のミーリング加工の研究 — 切削抵抗の測定と加工現象の調査 —, 電気加工技術, Vol.42, No.132, (2018)13-18
- (2) 王思聰, 坂部晃紀, 後藤昭弘, 中田篤史, 白井康介, 早川邦夫, 酒井克彦: 電解現象を利用した超硬合金のミーリング加工の研究 — 電解条件の切削抵抗低減への影響 —, 電気加工学会全国大会 2018 講演論文集, (2018)
- (3) 坂部晃紀, 王思聰, 後藤昭弘, 中田篤史, 白井康介, 脇川祐介: 電解現象を利用した超硬合金のミーリング加工の研究 — 切削メカニズムの調査 —, 電気加工学会全国大会 2018 講演論文集, (2018)
- (4) 坂部晃紀, 王思聰, 後藤昭弘, 中田篤史, 白井康介, 脇川祐介: 電解現象を利用した超硬合金のミーリング加工の研究 — 電解条件の加工面への影響 —, 精密工学会春季大会学術講演会講演論文集, (2019)

「鉄イオン添加電解液による六価クロム生成防止の研究」

氏名	後藤 昭弘	静岡理科大学	理工学部	機械工学科	教授
	中田 篤史	静岡理科大学	理工学部	電気電子工学科	准教授
	小土橋陽平	静岡理科大学	理工学部	物質生命科学科	講師
	王 思聰	静岡理科大学	特別研究生 (静岡大学 博士課程)		
	陳 彦東	静岡理科大学	理工学部	機械工学科	
	陳 俊達	静岡理科大学	理工学部	機械工学科	

1. 概要

ステンレス鋼等のCrを含む材料を電解加工すると六価のクロムを生成することが知られており、電解加工の問題として取り上げられることが多い。工業的には、六価クロムを含む電解液に硫酸鉄(FeSO₄)を添加し、Fe²⁺ → Fe³⁺の反応を利用して六価クロムを還元する方法が用いられるが、硫酸イオンが電解液に残るといった問題がある。他の処理方法として、電解加工の分野ではないが、硫酸鉄を用いずに六価クロムを還元する方法として、鉄切粉を用いる方法が提案されている。六価クロムを含む液を鉄切粉に触れさせることで、Fe → Fe²⁺、Fe²⁺ → Fe³⁺の反応を利用してCrイオンを還元される方法である。本研究では、電解液に鉄イオン(Fe²⁺)を添加する「鉄フィルター」を用いて、電解加工時の六価クロム生成自体を防止する方法の検討を行った。

2. 電解液へ鉄イオン(Fe²⁺)の添加

電解液への鉄イオン(Fe²⁺)の添加方法を図1に示す。電解液(NaNO₃水溶液)のタンクからポンプで電解液を鉄フィルターに通し、そのままタンクへ戻して循環させる。鉄フィルターの構成を図2に示す。プラスチックケース中に鋳鉄FC200を旋削した鉄屑を詰め込んだ構造である。

3. 電解液 pH 値調整による Fe²⁺イオンの供給

製作した鉄フィルターを用い、電解液を「タンク → ポンプ → 鉄フィルター → タンク」と30分間循環させた。NaNO₃電解液は無色透明だが、鉄フィルターを通し始めて約1分後に、色が薄黄緑色に変色した。循環開始約15分あたりから電解液の色が消え始め、約30分後にはほぼ無色透明になった。色から判断し、循環始めにはFe²⁺イオンが増加したが、時間が経過するに従いFe²⁺イオンの濃度が徐々に減少したと推測した。Fe²⁺イオン濃度を定量的に測定するため、フェナントロリン吸光光度法により鉄検量線を作成し、この鉄検量線を用いて、鉄フィルターを循環させた電解液中のFe²⁺イオン濃度を循環開始後5分毎に測定した。循環開始5分後は、電解液に含まれるFe²⁺イオン濃度がピーク値を示し、約2.54 × 10⁻³mg/mLとなった。循環後10分には濃度が急激に減少し、循環30分後には、作った直後の液

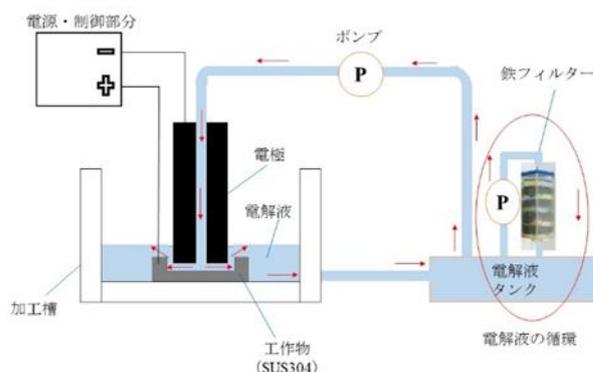


図1 電解液への鉄イオン(Fe²⁺)の添加方法

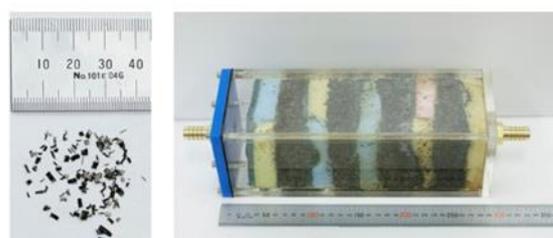


図2 鉄フィルターの構成

とほぼ同じ濃度に戻った。この間、電解液の pH 値は約 6.6 から約 9.0 に変化した。また、フィルターの壁に黄褐色の物質が付着した。以上の結果から、循環中に鉄イオンの濃度が減少した理由は、溶出した Fe^{2+} イオンが鉄の水酸化物に変化したことと、鉄屑の表面に生成物層が生成し電解液に鉄イオンを供給できなくなったことと考えた。

そこで、電解液への Fe^{2+} イオンの供給量を増やすため、電解液を非アルカリ性（中性ないし弱酸性）とすることを検討した。電解液の中和には硝酸 (HNO_3) を用いた。この電解液を用い、鉄フィルターに循環させ続けながら加工実験を行った。加工開始 3 分後、6 分後、9 分後、12 分後の電解液を採取し、六価クロム濃度、 Fe^{2+} イオン濃度、pH 値を測定した。この間に電解液の pH 値は約 4.9 から約 6.0 に変化した。それぞれの液で実施したジフェニルカルバジド比色法によるパックテストの結果を図 3 に示す。加工開始 9 分まで変色がなく、六価クロム濃度が検出限界以下にできたことがわかる。加工開始 12 分後の液の測定結果では、若干赤みを帯びた色に変わったので、六価クロムの生成を完全には抑えられなかったことがわかる。図 4 に電解液中の Fe^{2+} イオン濃度の変化の様子を示す。加工開始 3 分後は、 Fe^{2+} イオン濃度があまり変化せず、そのあと Fe^{2+} イオン濃度が徐々に減少したことがわかる。この原因は加工実験中に供給される Fe^{2+} イオン量が、六価クロムに変わろうとするクロムの反応を抑えるのに必要な（あるいは六価クロムに変わったクロムを還元するのに必要な）量よりも少なかったためであると考えられる。

以上、電解液中の Fe^{2+} イオン濃度を増すことで六価クロムの生成を抑えることができることがわかった。ただし、供給量が十分でないと完全に抑えることはできないことも分かった。

4. 謝辞

本研究の一部は、科学研究費助成事業（基盤研究（C））（課題番号 18K03884）によって実施されました。記して深く感謝いたします。

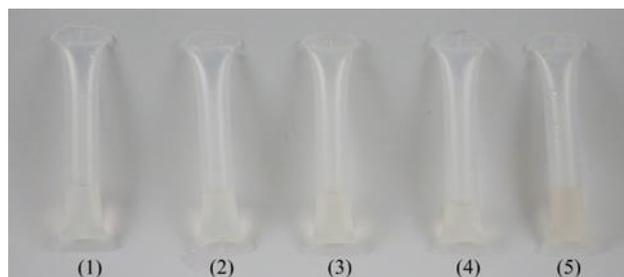
5. 利用機器

可視紫外分光光度計(UV-Vis)

6. 平成 30 年度研究業績

（学会発表）

- (1) 陳彦東, 陳俊達, 王思聰, 後藤昭弘, 鉄イオン添加電解液による六価クロム生成防止の研究, 電気加工学会全国大会 2018 講演論文集, (2018)
- (2) 陳俊達, 陳彦東, 王思聰, 後藤昭弘, 小土橋陽平, 中田篤史: 鉄イオン添加電解液による六価クロム生成防止の研究 - 電解液中の鉄イオン濃度と六価クロム生成防止性能との関係 -, 精密工学会春季大会学術講演会講演論文集, (2019)



(1)加工前 (2)加工開始 3 分後 (3)加工開始 6 分後
(4)加工開始 9 分後 (5)加工開始 12 分後

図 3 鉄フィルターの構成

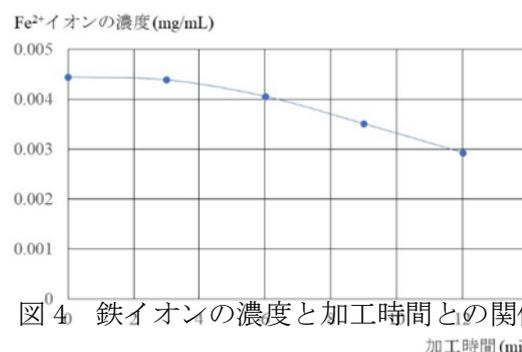


図 4 鉄イオンの濃度と加工時間との関係

「パルス放電による金属表面への窒化ホウ素 (BN) 層形成の研究」

氏名 後藤 昭弘 静岡理科大学 理工学部 機械工学科 教授
 藤原 弘 静岡理科大学 理工学部 機械工学科 教授
 加藤 駿一 静岡理科大学 理工学部 機械工学科
 脇川 祐介 静岡理科大学 総合技術研究所 研究員

1. 概要

これまでに、金属表面に多様な機能を持たせることを狙い、パルス放電を利用して電極材料である絶縁材料を工作物表面に付着する方法について検討してきた。絶縁材料粉末に低沸点材料である Zn (亜鉛) 粉末を混合し、電極を成形し、放電を発生させて、絶縁材料を工作物へ搬送させた。工作物に運ばれた後 (搬送中も)、放電の熱により Zn は蒸発し工作物表面上には、絶縁材料のみが残るということを目指した。本報告では、この手法を用い、金型表面の離型性を向上させるために、固体潤滑剤を金型表面に入れ込むことを検討した。

2. 電極の製造

今回の実験では、電極材料の固体潤滑剤に窒化ホウ素 (BN) を選んだ。窒化ホウ素と亜鉛 Zn の粉末を混合粉砕し電極材料とした。粉末の粉砕にはフリッチュ製遊星型ボールミル P-6 を使用した。ポットに約 3g 窒化ホウ素粉と約 18g の亜鉛粉 (およその体積比 Zn:BN=1:2) と鋼球を入れ、Ar 封入し、300rpm の回転数で 1 時間毎に反転させながら 15 時間回転させた (図 1)。混合した粉末を $\phi 15\text{mm}$ の金型に約 4g 入れ、550MPa で成形して電極とした。電極の抵抗値は、四探針法で測定して、約 $0.13 \times 10^{-3} \Omega$ であった。

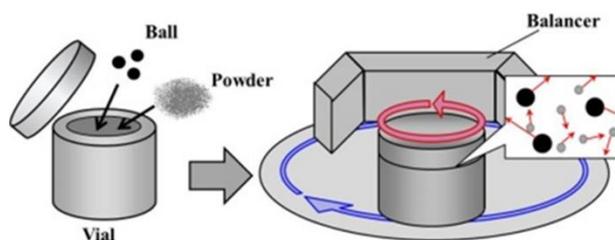


図 1 遊星ボールミルによる粉砕混合

3. 処理面の分析

次に製作した電極を用いて、鋼材の表面に放電を発生させ電極材料の付着試験を行った。放電の条件は、ピーク電流値 8A、放電持続時間約 $8 \mu\text{s}$ 、休止時間約 $128 \mu\text{s}$ とし、約 10 分間放電を継続させた。加工面の SEM 写真と EDS によるホウ素 B、窒素 N、亜鉛 Zn のマッピング像を図 2 に示す。EDS では B、N の検出感度が悪いため、どの程度の BN が試験片に付着しているかは分析できなかったが、マッピングの画像では、B と N が同じような場所に存在しており、窒化ホウ素 BN の形で試験片表面付近に侵入していると考えられる。Zn は多く (約 13mass%) 検出されているが、SEM 像と比較すると、表面に小さな粒状で付着しているように見えるため、希塩酸で表面を洗浄して Zn 粒の除去を試みた。洗浄後の SEM 写真、および EDS によるマッピングの結果を図 3 に示す。表面の Zn は 0.5mass% 程度になった。表面の Zn 粒がなくなり、Zn の量は大幅

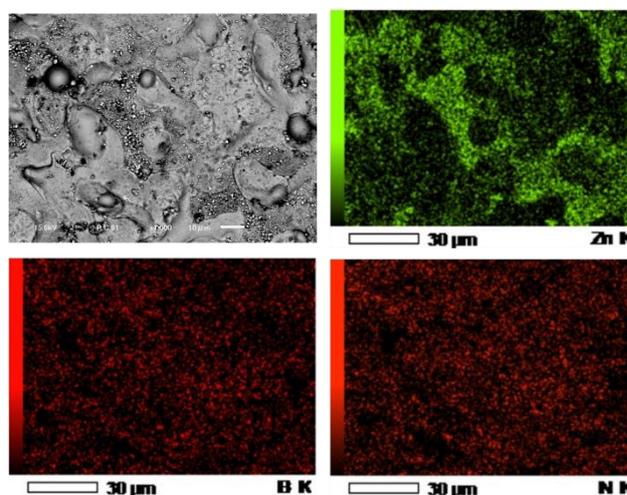


図 2 表面処理後の SEM 像と元素のマッピング

に減ったが、BおよびNは洗浄前とほぼ同じ分布をしており、Znだけ除去できたことがわかる。窒化ホウ素BNは試験片の表面内部に侵入していると考えられる。

4. 付着試験

次にBNを侵入させた表面について、錠剤の打錠機を想定した付着試験を実施した。製作した電極で、 $\phi 15\text{mm}$ のコイン上の試験片の上面に、放電によりBNを付着させた。そのままでは面が粗いため、表面を約 $15\mu\text{m}$ 研磨して平らな部分を作った。ただし、完全に鏡面の状態になっている状態ではなく、ところどころ放電の凹凸が残った状態であった。今回はこの状態の試験片で試験を行った。この試験片の表面に対して、(検出感度を上げて測定するため)EPMAを用いてBNの存在を確認した。BとNのマッピングの結果を図4に示す。広い範囲にBとNが存在していることがわかる。この試験片を $\phi 15\text{mm}$ の金型の下パンチの上に乗せた状態で、ステアリン酸マグネシウムを金型に充填し、 550MPa でプレスし、付着試験を行った(図5)。プレス後試験片とステアリン酸マグネシウムの成形体を同時に取り出して、成形体を外し、試験片表面へのステアリン酸マグネシウムの付着状況を観察し、BNの処理を行わない試験片での付着状況とを比較した。図6に付着の様子を比較した写真の代表的なものを示す。(b)のBN処理を行っていない試験片では広い範囲にステアリン酸マグネシウムが付着しているが、BNを付着させた試験片(a)では付着している面積が小さくなる傾向が見られた。

5. 謝辞

本研究の一部は、文部科学省「地域イノベーション・エコシステム形成プログラム」によって実施されました。記して深く感謝いたします。

6. 利用機器

走査型電子顕微鏡(SEM)、EPMA

7. 平成30年度研究業績

(学会発表)

(1)加藤駿一, 後藤昭弘, 藤原弘: パルス放電による金属表面への窒化ホウ素(BN)層形成の研究, 電気加工学会全国大会 2018 講演論文集, (2018)

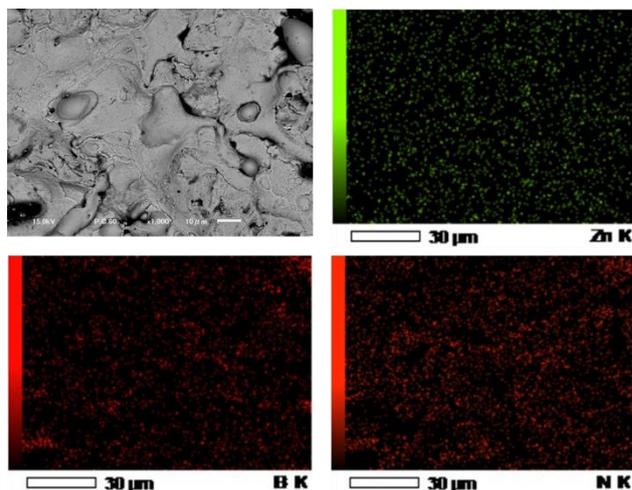


図3 洗浄後のSEM像と元素のマッピング

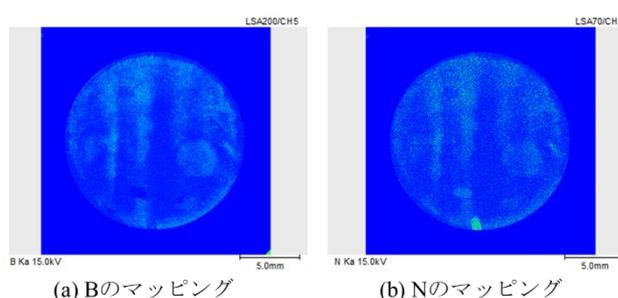


図4 試験片のEPMAの結果

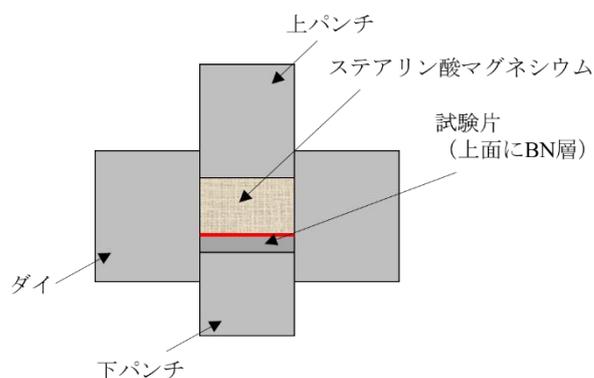


図5 付着試験の概略

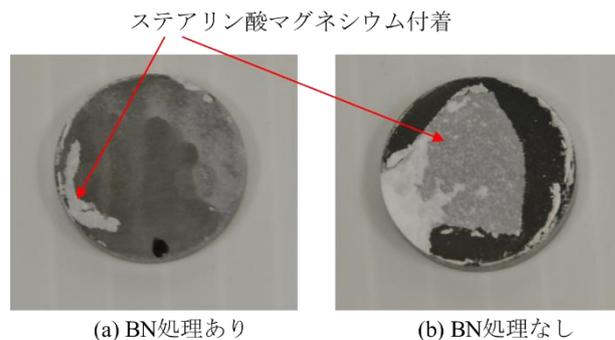


図6 付着試験の結果

「超硬/ハイス鋼複合調和組織材料の微細組織と機械的特性」

氏名 藤原 弘 静岡理工科大学 理工学部 機械工学科 教授

1. 緒言

金型は大量生産が主流の現代産業に欠かせない存在である。また製造業の海外進出により金型への要求が増えてきている。例えばコスト低減、精度向上、寿命向上、発注から納品までの短期間化などがあげられる、中でも寿命の向上は生産数やコスト低減につながるため、金型製作の重要な要素であると言える。金型用金属材料の選定には硬度、靱性に優れた材料が選ばれるが、硬度と靱性は二律背反の特性であるため両立は困難である。一方で、二つの相反する特性を両立させるための組織制御法として複合調和組織制御がある。複合調和組織とは、組織全体が連結したネットワーク領域とネットワーク領域の間に位置する分散領域の2つの領域を有する組織であり、領域ごとに異なる材質を併せ持つことで相反する特性を両立させることが知られている。

本研究では金型用金属材料の開発を目指し、ネットワーク領域に高硬度の超硬、分散領域に靱性の高いハイス鋼を使用した複合調和組織材料を作製し、微細組織と機械的特性について検討した。

2. 実験方法

超硬粉末(WC-13%Co)、ハイス鋼粉末(Fe-1.3C-4Cr-5Mo-3V-6W)、超硬ボール(5mm)をSKD11製容器に封入しメカニカルミリング(Mechanical Milling :MM)による複合化を行った。容器内はアルゴン雰囲気になっており、超硬粉末 15g、ハイス鋼粉末 35g を超硬ボール 98g(粉末とボールの重量比が1:2)で封入した。MM条件は回転数 200rpm、回転時間 345.6ks とした。粒子径 212 μm 未満 100 μm 以上の粉末 2g をグラファイト型に入れ、真空雰囲気中(10Pa 以下)、焼結圧力 50MPa で放電プラズマ焼結(Spark Plasma Sintering :SPS)で行った。焼結条件は 1123K、1173K、1223K 各温度まで 900s かけて上昇させ 150s 保持、その後 473K 以下になるまで炉冷し、それぞれ焼結体を得た。走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope :SEM)による断面観察、同時にエネルギー分散型 X 線分析(Energy Dispersive X-ray Spectrometer :EDS)による元素分布観察を行った。またマイクロビッカース硬さ試験機による硬さ試験を試験力 19.61N、保持時間 5s の条件で 10箇所行いビッカース硬さの平均を求めた。

3. 結果および考察

図1にMM粉末断面の組織観察結果を示す。図1(a)、(b)、(c)は、それぞれ二次電子像、FeのEDS結果、WのEDS結果である。(b)、(c)よりFeが主成分の粒子の周りにWが凝着していることから、ハイス鋼粒子の表面に超硬粉末が凝着し、シェル/コア構造を有する超硬/ハイス鋼複合粉末であることがわかる。

1123K、1173K、1223K で得た焼結体の組織観察結果を図2に示す。図2(a)、(b)、(c)は(a)1123K、(b)1173K、(c)1223K で得た焼結体の二次電子像である。図2(a)から粉末同士が結合されず焼結が不十分であることがわかる。図2(b)から明るいコントラストの領域が組織全体に連結しネットワークを構成していることがわかる。一方で、暗いコントラストの領域がネットワークの間に位置し全体

に分散していることがわかる。図 2(c)から粉末同士の結合面で亀裂が入っている部分があることがわかる。EDS 結果から、図 2(b)はネットワーク領域に超硬、分散領域にハイス鋼を有する複合調和組織ができていることがわかった。

ビッカース硬さ試験の結果を図 1 の各組織の右上に示す。HV の平均値はネットワーク構造ができている 1123K が高いことがわかる。これはビッカース硬さ試験の圧痕を打つ際に、ネットワーク領域のハイス鋼が変形を抑える働きをした為と考えられる。

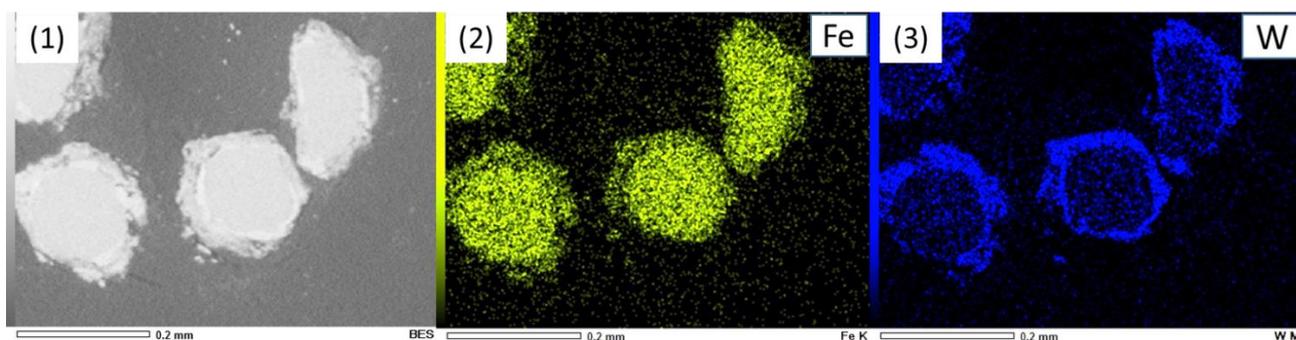


図 1 MM 粉末断面の SEM/EDS 組織観察結果

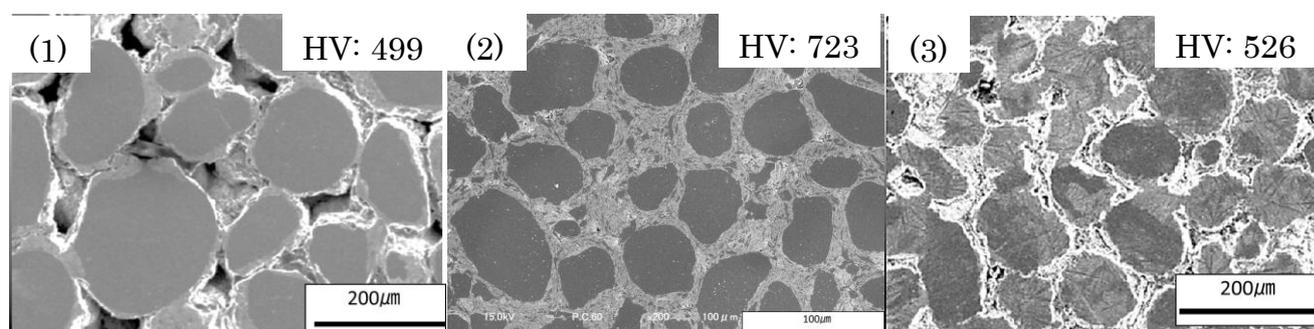


図 2 1123K, 1173K, 1223K 焼結体の SEM 組織観察結果

4. 結言

本研究では超硬/ハイス鋼を用いた複合調和組織材料を作成し SEM, EDS による断面組織観察, ビッカース硬さ試験による機械的特性の比較をした。組織観察の結果から、ネットワーク領域に超硬、分散領域にハイス鋼を有する複合調和組織を作製することができた。また、ビッカース硬さ試験の結果はネットワーク構造を持つ焼結体が一番硬い結果となった。

5. 利用機器

走査型電子顕微鏡 (SEM)

「反応性RFマグネトロンスパッタリング法によるAlN単結晶化技術の開発」

氏名 小澤 哲夫 静岡理工科大学 理工学部 電気電子工学科 教授

1. 概要

AlN系の窒化物半導体は、InN系、GaN系よりも大きなバンドギャップエネルギーを持つことで知られており、温度変化に対して安定な半導体材料である。そのため、発光ダイオード(LED)やレーザーダイオード(LD)、多段接合型の太陽電池、その他遠紫外領域での発光および受光デバイス材料としての活躍が期待されている。高品質なAlN単結晶基板を実現するための様々な育成技術が研究されているが、AlNの生成には、一般に高い成長温度(1000°C以上)と高い成長圧力(1GPa)が必要とされる。そのため、冷却器等の導入が必要となり、製造コストが高くなる。また、高温高圧下での成膜は亀裂や剥離などの構造的な欠陥が生じやすい。

本研究では反応性RFマグネトロンスパッタリング法によるAlNの結晶化技術と単結晶成長への応用を試みた。反応性RFマグネトロンスパッタリング法を用いることで、低い成長温度(300°C以下)、低い成長圧力(10Pa以下)でAlN薄膜を成膜することが可能となり、AlN薄膜の高品質化が期待できる。また、反応性RFマグネトロンスパッタリング法では、Al粒子とN粒子を直接合成することで、有害な副産物を生成しないため、安全で低コストにAlN薄膜の成膜が可能である。具体的には、圧力、窒素流量比における結晶化の依存性を調べた。

2. 「SPMによるAlN表面観察」

図1にSPMにより測定した堆積したAlN表面の成長模様を示す。ここで、(a)堆積前のサファイア基板、(b)圧力14Pa、(c)圧力4Paの条件で作成した試料である。サファイア基板と(b)を比較するとAlNが縞状に堆積していることが分かる。この試料ではXRDの解析から回折ピークは見られず、アモルファス状態となっていることが確認できた。低圧の(c)の試料では、六角形状のステップが見られ、サイファイア(0001)基板の方位に配向していることが分かった。また、12Pa以上の圧力ではアモルファスとなり10Pa以下で結晶化が始まる知見を得た。

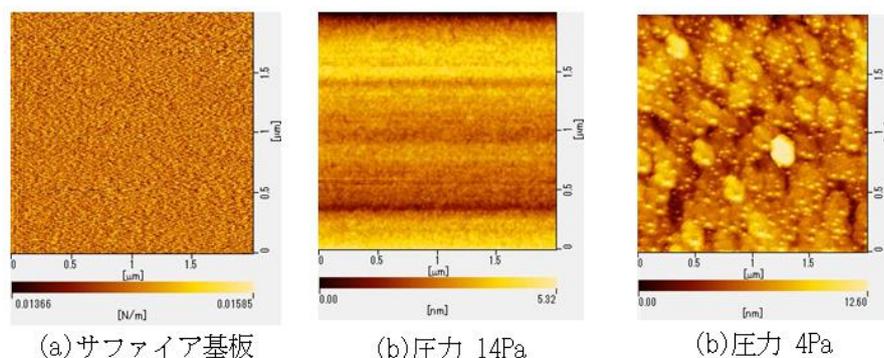


図1 SPMにより測定した堆積したAlN表面の成長模様

3. 「XRDによる結晶配向性の評価」

図2にアルゴンに対する窒素流量比を30~70vol%へと変化させ堆積させたAlN試料のXRD測定結果を示す。ここで、圧力は2Paで堆積させた。50 vol%および60 vol%の流量比の試料は、サイ

ファイア (0001) 基板の方位を受け継いで AlN が結晶成長していることが分かった。流量比に依存性があるものの RF マグネトロンスパッタリング法で結晶化し、(0001) に強く配向した例はほとんどない。エピタキシャル成長の確認はできていないが、基板方位を受け継いだ配向膜の作製には成功したと言える。

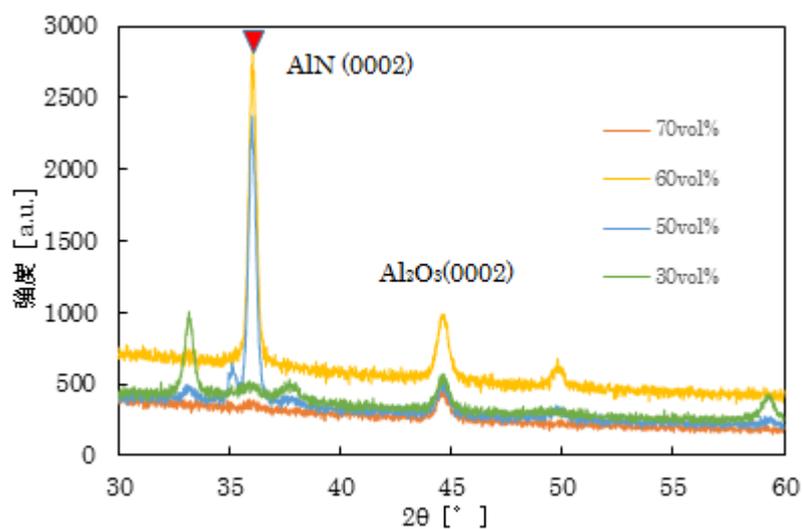


図2 窒素流量比を 30～70vol%へと変化させ堆積させた AlN 試料の XRD 測定

4. 謝辞

本研究は文部科学省科学研究費基盤Cの支援を受けて行われた。

5. 利用機器

電子線マイクロアナライザ (EPMA)、X線回折装置 (XRD)、走査プローブ顕微鏡 (SPM)

「次世代電池電極利用に向けた、ブロンズ型 TiO_2 の合成・構造解析」

氏名 東城 友都 静岡理科大学 理工学部 電気電子工学科 講師

1. 概要

モバイル機器や電気自動車の電源として、リチウムイオン電池 (LIB) が採用されているが、電気自動車用途においては、ガソリン車に比して、航続距離に係わるエネルギー密度が 30%程度と低いため、車載用電池の高エネルギー密度化が求められている。現在、エネルギー密度を飛躍的に増加させることが可能な電池として、カルシウムイオン電池 (CIB) が注目されている。CIB は、可動イオンに 2 価のイオンを用いるため、LIB の 1 価のイオンに比して、理論上、2 倍のエネルギー密度を得ることが可能である。しかし、カルシウムイオンのイオン半径は、リチウムイオンの約 1.3 倍であり、カルシウムイオンのような大径イオンを収容・放出可能な電極材料が限られるため、CIB の実現には、電極材料の開発が不可欠である。本研究では、CIB 電極のうち、提案されている材料が少ない負極材料の開発に着目した。中でも、ブロンズ型酸化チタン ($\text{TiO}_2(\text{B})$) は、その結晶構造中に 4\AA という、イオン収容サイトを有しており、カルシウムイオンと同等径を有するナトリウムイオンの動作が確認されている材料であるため、今回、 $\text{TiO}_2(\text{B})$ の合成・構造解析を行なった。

2. $\text{TiO}_2(\text{B})$ の合成方法

本研究では、カルシウムイオンの拡散性・反応性を向上させるために、中空球状 $\text{TiO}_2(\text{B})$ の合成を目指した (図 1)。チタン源には、チタン粉末ではなく、コアナノ粒子を被覆可能なチタンアルコキシドを用いた。 $\text{TiO}_2(\text{B})$ の合成手順は、以下の通りである。

図 1 中空球状 $\text{TiO}_2(\text{B})$ の合成

- ① エタノール+蒸留水の混合溶液に、炭酸カルシウム: CaCO_3 を溶解させた後、1 g のオルトチタン酸テトライソプロピル: TTIP を溶解させた。エタノールに蒸留水を混合させた理由は、TTIP の加水分解を利用して、シェル粒子となるアナターゼ型 TiO_2 ($\text{TiO}_2(\text{A})$) を得るためである。この際、蒸留水とエタノールの体積比を 1:9, 1:4, 1:1 と変化させ、シェル粒子の膜厚と結晶性の評価を行なった。
- ② TTIP を加水分解させた後、真空濾過を行い、2-プロパノールおよび蒸留水を用いて、濾過試料の洗浄を行なった。フィルターごと、大気中で 80°C 、12 時間の乾燥を行なった。フィルターから試料を回収し、大気中で、 500°C 、1 時間の熱処理を施し、非晶質 TiO_x の高結晶化を行なった。
- ③ コアナノ粒子を除去するために、②の粉末に対して、約 2 mol/L の硝酸中で 400 rpm、10 分間の攪拌を行なった。真空濾過および蒸留水による洗浄を行なった後、②と同条件で乾燥を行なった。
- ④ $\text{TiO}_2(\text{B})$ の前駆体: $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ を合成するために、③で得られた $\text{TiO}_2(\text{A})$ と KNO_3 を混合し、大気中で、

900℃、48時間の熱処理を施した。カリウム揮発を考慮し、カリウム過剰の $K/Ti = 0.6$ とした。

- ⑤ $K_2Ti_4O_9$ 結晶構造中のカリウムをプロトンに交換し、 $H_2Ti_4O_9$ を得るために、約 0.5 mol/L の硝酸中で 400 rpm、72 時間の攪拌を行なった。その後、③の手順と同様に真空濾過・洗浄・乾燥を行なった。
- ⑥ $H_2Ti_4O_9$ 結晶構造中から H_2O を除去し、 $TiO_2(B)$ を得るために、大気中で、500℃、1時間の熱処理を施した。

3. 合成試料の構造解析

X線回折 (XRD) パターン解析より、2. ①の手順で $CaCO_3$ に TiO_x を被覆した試料では、加水分解させた TTIP が非晶質構造を有することから、 TiO_x 由来のピーク強度が極めて弱く、結晶質である $CaCO_3$ に一致するピークパターンのみが観測された。②の熱処理を施すことにより、 TiO_x が $TiO_2(A)$ の結晶構造に変換され、③の手順でコア粒子を溶解させた後も $TiO_2(A)$ 由来の結晶質構造を有することが確認された (図 2)。SEM 内での元素スペクトル (EDX) 分析からもカルシウムの残存もないことが確認された。図 2 に示すように、①の手順で、エタノール (EtOH) に添加する水分量が多いほど、 $TiO_2(A)$ の結晶性向上が観測されたため、TTIP の加水分解量が多いほど、 TiO_x が生成されていることが示唆された。走査型電子顕微鏡 (SEM) 像観察からは、水分量の違いによる粒子形態の違いは見られず、球体粒子となった (図 2 内の画像)。透過型電子顕微鏡 (TEM) 像観察からは、水分量の増加に伴い、シェル膜厚が約 20 nm から約 50 nm に増加し、結晶面の発達も観察された。高結晶性の $TiO_2(A)$ に対して、④~⑥の処理を施した結果、 $TiO_2(B)$ の結晶構造が得られ (図 3)、EDX 分析からも原料成分のカリウムの残存がないことが示唆された。今後、 $TiO_2(B)$ を CIB 電極に適用し、カルシウムイオン挿入・脱離性能を評価する。

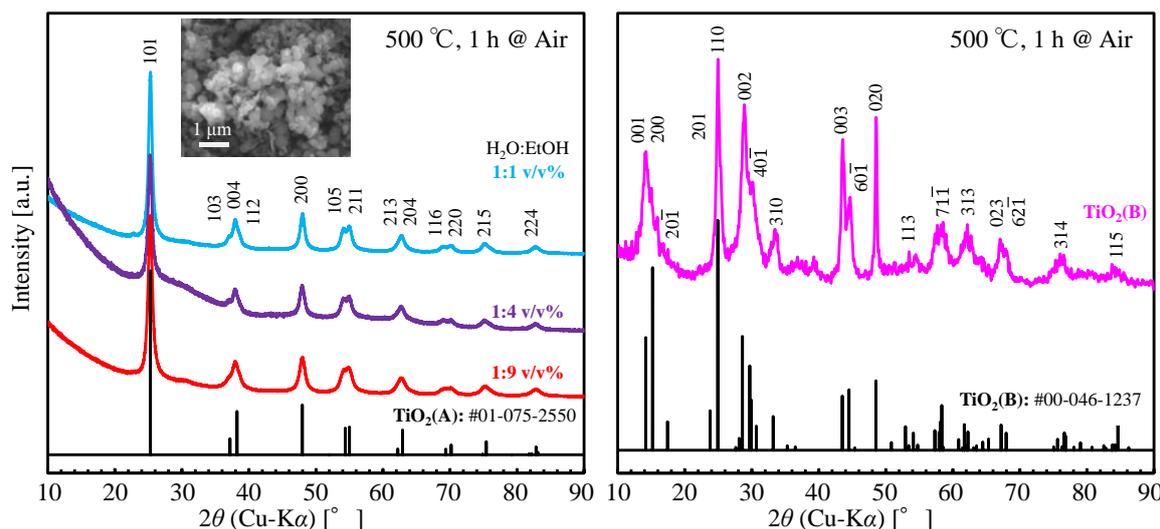


図 2 TTIP 加水分解量変更時の構造解析結果

図 3 $H_2Ti_4O_9$ 脱水後の構造解析結果

4. 謝辞

本研究を遂行するにあたって、各種装置の操作方法をご指導頂きました、先端機器分析センターの早川氏、ならびに脇川氏に深く感謝致します。

5. 利用機器

X線回折装置 (XRD)、走査型電子顕微鏡 (SEM)

「永久磁石の新材料探索と磁区構造の研究」

氏名 小林 久理眞 静岡理科大学 理工学部 物質生命科学科

1. 概要

前年度までと同様に、経済産業省の高効率モーター用磁性材料研究プロジェクト (Mag-HEM) の (代表) トヨタ自動車 (株) の研究グループの一員として、 ThMn_{12} 型新規磁石材料の研究を行った。現在、バルク磁石としての保磁力発現手法の開発を行っている。また、別テーマとして、本研究グループは、磁石材料物質の磁区構造の観察と磁気測定結果を総合した、磁石の保磁力発現機構の解明研究を行ってきた。本年度は、さらに、Mag-HEM の別の重要研究テーマである IEC の国際規格制定に関連して、ネオジム磁石試料物性測定のラウンドロビンテスト (RRT) に参加した。

また、本研究室所属 (本学総合技術研究所特別研究員) の久野智子氏は、現在、東北大学工学研究科の (社会人) 博士課程に在籍中で、同氏の実験の多くは本学先端機器分析センター所有の装置群を用いて行われている。

2. 「研究トピックス1」

ThMn_{12} 型新規磁石材料の研究では、懸案であった単相の磁石材料粉体が得られ、その粉砕による単磁区粒子化による保磁力発現を試みた ($H_c \sim 2 \text{ kOe}$)。また、超急冷アモルファス合金を出発試料として、熱処理による結晶化を用いて高保磁力の発現を探る研究も行い、保磁力は、実用特性に迫る 5 kOe を超える値に達した。現在、さらなる高保磁力値の達成を目指す検討を行っている。この研究にとって、先端機器分析センター所有の装置群は研究データの重要な情報源である。

3. 「研究トピックス2」

永久磁石の保磁力発現機構に関する研究では、磁区構造観察手法として、本グループの研究室にあるカー効果偏光顕微鏡 (MOKE) が重要な装置であるが、センターにある磁気力顕微鏡 (MFM) も、高感度の磁区構造の画像を得るために有用である。さらに磁気特性を測定、解析には振動試料型磁力計 (VSM) が有用である。一方、センターの電子線プローブ微量分析装置 (EPMA) や走査型電子顕微鏡 (SEM) から得られる組成、微構造の情報も、このテーマにとって重要であり、よく活用している。

4. 「研究トピックス3」

本年度は、Mag-HEM の別の重要研究テーマである IEC の国際規格制定に関連して、ネオジム磁石試料物性測定のラウンドロビンテスト (RRT) に参加した。同テストでは、先端機器分析センター所有の VSM 以外に、東北大学の酸化物超伝導 VSM、フランス CNRS ネール研究所の超伝導引き抜き式磁力計、ドイツ Max-Planck 研究所の SQUID 磁力計と、Aalen 工科大学の酸化物超伝導 VSM、など、国際的な協力グループによる、同一試料群の物性測定と、それらの結果の比較検討を行った。

この研究テーマには本研究室所属 (本学総合技術研究所特別研究員) の漆畑貴美子氏が、重要なメンバーとして参加、貢献した (正式の上記テーマ国内委員会のメンバーでもある)。なお、同氏は

本年度（2018年度）の日本磁気学会技術功労賞を受賞した。

5. 謝辞

本報告の研究は、トピックス1は「国立研究法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の未来開拓研究プロジェクト 次世代自動車向け高効率モーター用磁性材料開発の研究助成 (Mag-HEM)」により実施している。また、トピックス3は、国際標準規格 (IEC) 関連の測定法開発であり、Mag-HEM プロジェクト内の別テーマとして、独立して研究している。

6. 利用機器

X線回折装置 (XRD)、電子線プローブマイクロアナライザ (EPMA)、振動試料型磁力計 (VSM)、走査型電子顕微鏡 (SEM)、磁気力顕微鏡 (MFM)、他

7. 平30年度研究業績

(原著論文)

- (1) K. Kobayashi, Y. Nimura, K. Urushibata, K. Hayakawa, “Reproduced multi-domain regions during demagnetization in Nd₂Fe₁₄B sintered magnets with different average grain sizes” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol.451, 493-501 (2018)
- (2) K. Kobayashi, D. Furusawa, S. Suzuki, T. Kuno, K. Urushibata, N. Sakuma, M. Yano, T. Shoji, A. Kato, A. Manabe, S. Sugimoto, “High-Temperature Stability of TnMn₁₂ Magnet Materials” *Materials Transaction*, Vol.59, 1845-1853 (2018)

(学会発表)

- (1) 小林久理眞、久野智子、漆畑貴美子、鈴木俊治、”TnMn₁₂型構造新規磁石材料の基礎物性と磁石化の課題” 電気学会平成30年基礎・材料共通部門大会(2018/9/4)
- (2) 小林久理眞、漆畑貴美子、久野智子、鈴木俊治、佐久間紀次、木下昭人、横田和哉、庄司哲也、”TnMn₁₂型構造磁石材料の磁壁エネルギーと単磁区粒子臨界径” 日本金属学会2018年秋期(第163回)講演大会(2018/9/20)
- (3) 久野智子、鈴木俊治、漆畑貴美子、小林久理眞、杉本諭、”(Sm_{0.8}Zr_{0.2})_{1.1}(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{11.3}Ti_{0.7}組成超急冷粉体の熱処理による保磁力発現機構の検討” 日本金属学会2018年秋期(第163回)講演大会(2018/9/20)
- (4) 平口誠也、鈴木俊治、古澤大輝、小林久理眞、”ThMn₁₂型磁石材料の高温安定性(その3)” 電気学会マグネティックス研究会「永久磁石と応用」(2018/12/17)
- (5) 山本宜秀、久野智子、鈴木俊治、小林久理眞、”ThMn₁₂型磁石原料アモルファス合金の熱処理と保磁力の相関関係の解析” 電気学会マグネティックス研究会「永久磁石と応用」(2018/12/17)
- (6) 久野智子、鈴木俊治、漆畑貴美子、小林久理眞、杉本諭、”熱処理した(Sm_{0.8}Zr_{0.2})_{1.1}(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{11.3}Ti_{0.7}組成超急冷試料における微細構造と保磁力の関係” 日本金属学会2019年春期(第164回)講演大会(2019/3/22)
- (7) 平口誠也、鈴木俊治、古澤大輝、小林久理眞、”ThMn₁₂型磁石材料の高温安定性” 日本金属学会2019年春期(第164回)講演大会(2019/3/22)

「顕微メスバウア分光法による金型の加工欠陥の観察」

渥美 良介 静岡理科大学 理工学部 物質生命科学科 学生
 後藤 昭弘 静岡理科大学 理工学部 機械工学科 教授
 藤原 弘 静岡理科大学 理工学部 機械工学科 教授
 王 思聰 静岡理科大学 理工学部 機械工学科 特別研究員
 吉田 豊 静岡理科大学 理工学部 物質生命科学科 教授

1. 概要

金型は製造技術の核心であり、金型の損傷は産業界の生産プロセスに悪影響を与える最も重要な問題の1つとなっている。金型の破壊過程をその初期段階から観察し、原子スケールでその原因を明らかにすることは長寿命の金型を製造するために極めて重要な研究課題である。しかしながら、これまで金型損傷過程を原子スケールでその場観察した研究はない。そこで本研究では、表面から100 μm の深さ領域にそれぞれ敏感で、しかも大気中で測定可能なメスバウア効果に起因する6keV-X線を計測する反射型メスバウア分光法を利用したスペクトル測定により“欠陥成分”を特定する。さらに、表面から100nmまでに敏感な内部転換電子による金型材料表面のマッピング観察を実施し、欠陥成分分布を明らかにした。

2. 実験

プラスチック金型用鋼材に5種類の加工を施した試料（加工前、切削加工、研削加工、放電加工、電解加工）の中から今回は、研削、電解、放電加工された材料を室温・大気中でスペクトル測定を行った。さらに顕微メスバウア分光装置を利用して、各成分の真空中で電子マッピング測定を行った。試料サイズは25mm \times 25mm、厚さ1mmである。マッピング範囲は2mm \times 2mm、放電加工は400 μm \times 400 μm で測定した。 γ 線集光スポットサイズは75 μm ϕ であった。

3. 結果

図1はメスバウア効果に起因するFeの特性X線(6keV)による、大気中・室温で測定した(a)加工前試料、(b)研削加工試料、(c)電解加工試料の反射メスバウア・スペクトルを示す。研削加工後のスペクトルは、加工前スペクトル中の緑色成分(α -Fe成分=無欠陥成分)が減少し、赤色成分が増加している。すなわち、赤成分が“加工欠陥成分”であることが判る。一方、電解加工では加工前と比較して欠陥成分の増加はない。

図2に放電加工後のメスバウア・スペクトルを示す。研削加工後に観察された“欠陥成分(赤)”に加えて、放電・急冷により形成された“炭化物成分(紺)”と“オーステ

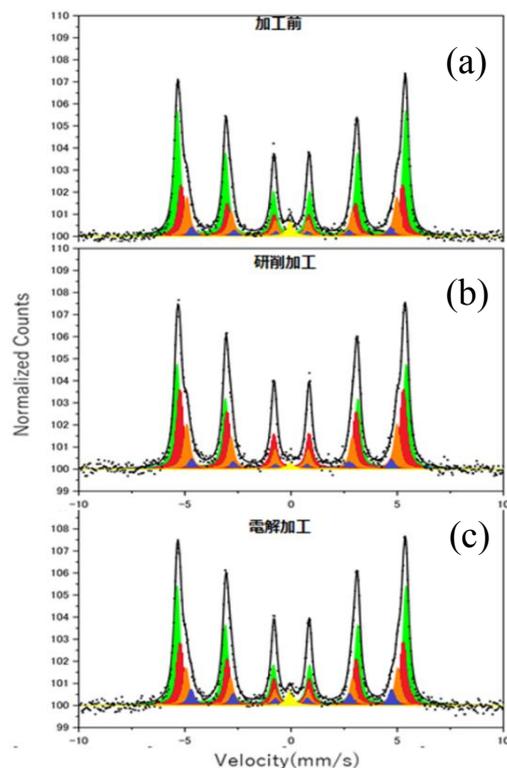


図1 反射メスバウア・スペクトル

ナイト成分(黄)”が観察される。これらのスペクトル成分の解析パラメータを基にして、各成分に共鳴条件を合わせて内部転換電子マッピングを行った：図3 (a)は無欠陥成分，(b)は欠陥成分，(c)は炭化物成分の電子マッピング，(d)はマッピングと同等視野の金属顕微鏡像である。電子マッピングの観察領域は表面から100nmまでの深さで、欠陥成分(b) および炭化物成分(c)のマッピング強度は無欠陥成分(a)より高強度となっている。従って、放電加工により生成された欠陥は、表面から10 μ mまでの深さに局在していることが明らかである。

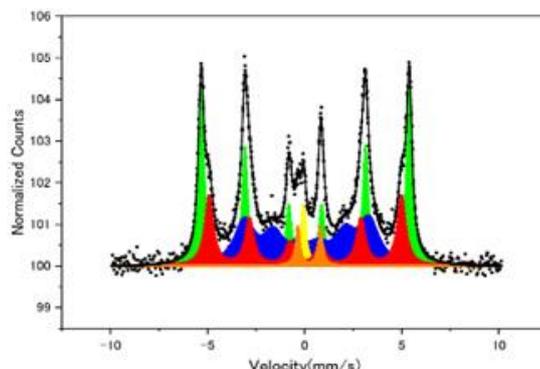


図2 放電加工試料の6keV-反射メスバウア・スペクトル

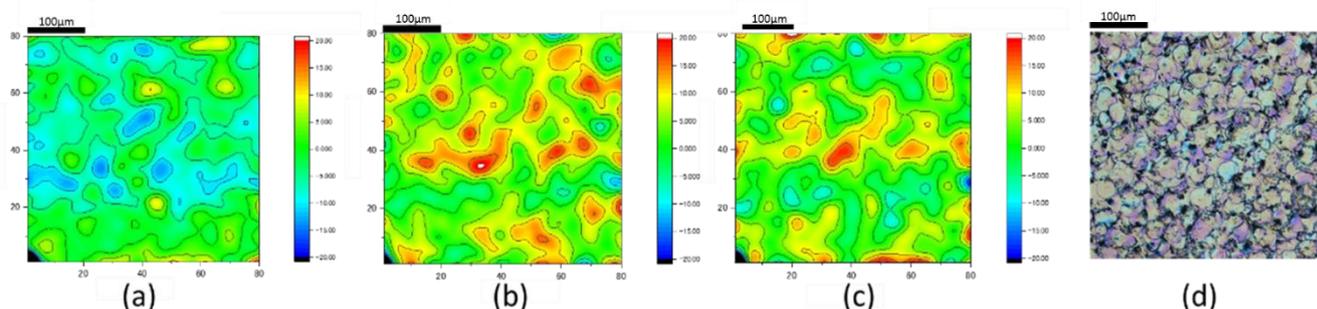


図3 放電加工試料の電子マッピングと顕微鏡写真

4. まとめ

5種類の加工試料の反射メスバウアスペクトルを大気中で行い、表面100 μ mまでに存在する欠陥成分を明らかにした。さらに内部転換電子による顕微メスバウア分光装置により、放電加工により生成した欠陥成分や炭化物成分の分布を観察した。今後、破壊した金型材料表面を同様の方法で観察し、今回の結果と比較することで金型破壊の原因を原子スケールで明らかにしたい。

5. 謝辞

本研究を行うにあたって、貴重な示唆をいただきました久保紘客員教授、本大学先端機器分析センター長の早川一生氏、脇川祐介氏に対しまして心から深く感謝いたします。本研究の一部は、文部科学省「地域イノベーション・エコシステム形成プログラム」によって実施されました。

6. 利用機器 顕微メスバウア分光装置 (JST 機器開発により静岡理工科大学で製作)

7. 平成30年度研究業績

(学会発表)

- (1) R. Atsumi, M. Yasuda, Y. Yoshida, A. Goto and H. Fujiwara, "MÖSSBAUER SPECTROSCOPIC MICROSCOPE OBSERVATIONS OF MACHINING AND GRINDING INDUCED DEFECTS ON METALIC MOLD MATERIALS", The 9th TOYOTA RIKEN International Workshop New developments and Prospects for the Future of Mössbauer Spectroscopy (IWMS2018), November 15-17, 2018, Nagoya, Japan

「ケイ酸カリウムへの添加物の耐水性への効果」

氏名 山崎 誠志 静岡理工科大学 理工学部 物質生命科学科 教授

1. 概要

本研究は、株式会社富士化学との共同研究テーマを卒業研究として行った。四半期ごとに学生が発表する報告会を開催し、意見交換を行った。

実験では、ケイ酸カリウムに添加物を加え、塗布膜の構造を X 線回折測定により明らかにした。また、簡便法による耐水性試験を行った。

2. 研究内容

ケイ酸カリウムにフィラーとして炭酸カルシウムを、ゲル化剤として mica を添加し、良く混合した。この時、添加物中の炭酸カルシウムと mica の比(c/m)を変化させた。混合物をモルタル板に塗布し、数日間エアコン空調下の室内にて乾燥させた。塗布膜および比較対象物の XRD パターンを図 1 に示す。塗布膜では、モルタル板およびケイ酸カリウムのみを塗布した試料の XRD パターンは観測されなかった。Mica の割合が高くなると、炭酸カルシウムのピーク強度が減少した。しかし、塗布膜の mica では、 18° 、 26° 、そして 45° のピーク強度が粉末より強くなることがわかった。これらは、(001)面からの反射であり、c 軸方向への結晶成長することが明らかになった。これら塗布膜の簡便法による耐水性試験を行ったが、耐水性は認められなかった。

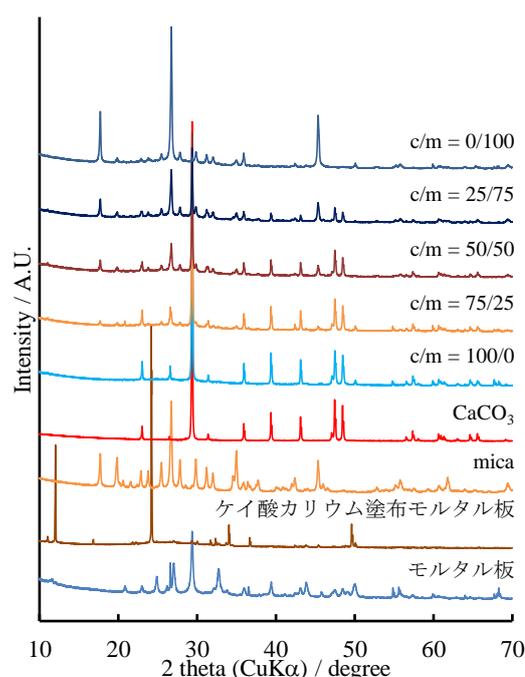


図1 ケイ酸カリウムに添加物を加えた塗布膜の X 線回折パターン

3. 謝辞

本研究は、株式会社富士化学の奨学寄付金により行いました。また、報告会にて、学生への適切な指導とアドバイスを頂いたことに感謝いたします。

4. 利用機器

X 線回折装置 (XRD)

5. 平成 30 年度研究業績

(学会発表)

- (1) TRAN XUAN TRIEU、松山雄司、西野英哉、磯部弘、山崎誠志、“ケイ酸カリウムの凝集効果の検討”、日本化学会 第 99 春季年会、甲南大学、平成 31 年 3 月 17 日。

「ニトロン含有水ゲル薄膜による結晶生成を利用した 一滴ごとの雨中の硝酸イオン分析」

氏名 南齋 勉 静岡理科大学 理工学部 物質生命科学科 講師

1. 概要

現在まで、雨一滴の成分定性や、液滴径の計測に関する報告はあるが^{1,2)}、採取と計測の難しさから溶存成分の定量に関するものはほとんどない。現状の降水分析は、結果的に時間・空間的に平均化されたものであり、上空の気塊成分は常に変化していることや、液滴粒径によって成分濃度が異なることから考えると、一滴ごとの成分濃度や液滴径などの情報は、エアロゾルやガス成分からの雲核形成・液滴成長・液滴内における反応を考える上で非常に重要である。

雨一滴ごとに含まれる成分を定量する新たな手法の開発を目的とする。対象成分と反応して結晶を生成する溶質を含んだゲル薄膜上に液滴をトラップし、溶存成分を結晶化させる(図1)。この結晶画像のピクセル数を画像解析ソフトで計測することで定量すれば簡便な分析が可能となる。これまで、塩化バリウム(BaCl₂)を含有させたゼラチンゲルに硫酸ナトリウム(Na₂SO₄)水

対象イオン(外部電解質)を滴下



ゲル内に分散した 内部電解質

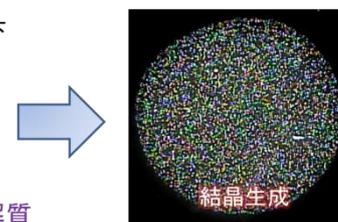


図1 ゲル内の内部電解質と滴下した外部電解質との反応による結晶生成の模式図

溶液を疑似雨滴として滴下すると、図右に示すような硫酸バリウム(BaSO₄)の結晶が得られ、実環境中の雨水の濃度レベルまで定量可能になってきた。本研究では、人為起源の無機イオンの中でも硫酸イオン同様に雨水中の濃度が高い硝酸イオンの定量を目指す。硝酸イオンの沈殿性は非常に低い、ニトロン(1,4-ジフェニル-3,5-エンドアニリノ-4,5-ジヒドロ-1,2,4-トリアゾール)とは特異的に不溶性の塩を生成することが古くから知られており³⁾、水溶液中の硝酸イオンの定量に用いられてきた。今回、ゼラチンに含有させたニトロンに硝酸ナトリウム(NaNO₃)水溶液を疑似雨滴として滴下した際の、結晶生成と硝酸イオン定量性について検討したので報告する。

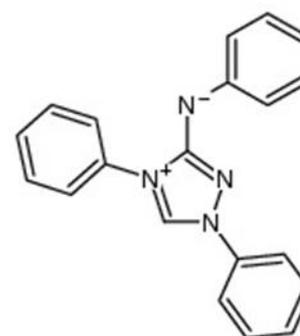


図2 ニトロン構造式

- 1) M. Kasahara, S. Akashi, C.-J. Ma, and S. Tohno, *Atmos. Res.*, **2003**, 65, 251.
 2) C.-J. Ma, S. Tohno, M. Kasahara, and S. Hayakawa, *Anal. Sci.*, **2006**, 22, 415.
 3) A. Gutbier, *Angew. Chem.*, **1905**, 18, 494.

2. 「ゼラチン薄膜におけるニトロン硝酸塩の結晶生成」

ゲル溶液へのニトロンの溶解度について検討した。ニトロンの水への溶解度は非常に低い、酢酸には特異的に溶解することから、ゲル溶液中の酢酸濃度を調整して、内部電解質として加えるニトロンの溶解度を測定した。ゼラチン溶液中のニトロン硝酸塩の溶解度積は $2.0 \times 10^{-6}(\text{mol/L})^2$ であることが実験的に得られ、都市域における雨水中の硝酸イオン濃度は数 $10 \mu\text{M}$ であることから見積もり、40mM のニトロンを添加した 10wt%酢酸を含む 5wt%ゼラチン溶液を調製した。このゲル溶液を内径 33 mm ポリ

スチレンシャーレに 2 mL 塗布しゲル化させた。擬似雨滴として硝酸ナトリウム水溶液(外部電解質)をマイクロシリンジで滴下し、湿度 80%のデシケータに 3 日間保存し結晶化させた。得られた結晶のデジタルマイクロスコープ画像を図 3 に示す。超純水や同濃度の硫酸ナトリウム水溶液を滴下した際には結晶生成は見られなかったことから、結晶成分は反応生成物であるニトロン硝酸塩と予想される。これを確認するため、SEM-EDS(JSM-IT100)と EPMA(Shimadzu 1720H)を用いて結晶成分を同定した。SEM-EDS の結果から、結晶主成分は炭素 C であったが Na は含まれていないことから外部電解質の乾燥によるゲル表面での析出物ではないことが明らかとなった。これは図 4 に示す EPMA による同定結果からもわかる。また、窒素 N も結晶部位に集中していることから結晶成分はニトロン由来であることが示された。ただし、同じく窒素を含む硝酸イオンとの結晶生成物であるかは、これらの分析手法からは判断が難しい。

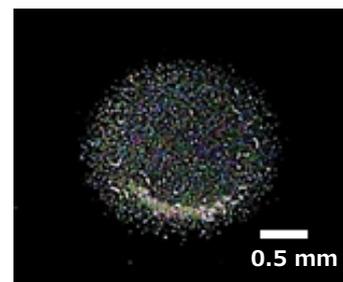


図 3 10 mM 硝酸ナトリウム水溶液 5 μ L 滴下後の結晶の観察画像

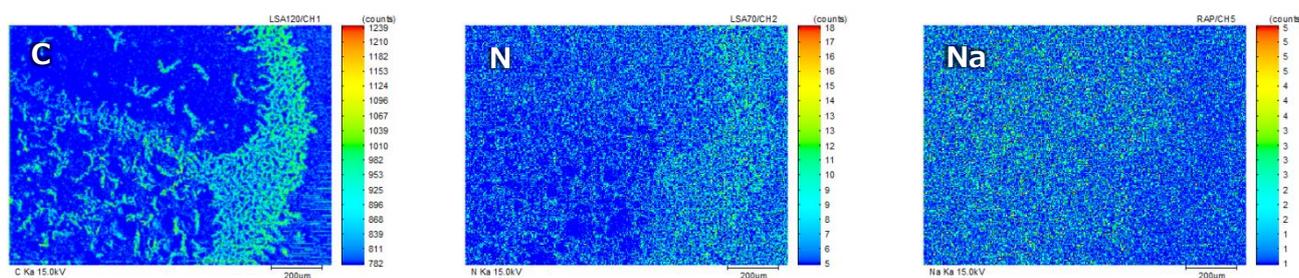


図 4 EPMA による解析結果 (左図の白色部分が結晶生成物であり、C と N は結晶部位に、Na はそれ以外の部位に集中している)

外部電解質濃度を減少させていくと液滴がゲル薄膜に浸透しない結果が得られたため、浸透による結晶生成を促進するためにグリセリンやスクロースを添加しゲルの親水性を高めた。しかし、薄膜中では溶解度積を上回る濃度でも結晶の生成は確認されなかった。これはゲル薄膜中の溶質の拡散に伴う希釈効果によると考えられる。今後、イオンの拡散を抑制するためにゲル溶液の粘度の最適化を行なう。

3. 謝辞

本研究の一部は、静岡理工科大学 提案型研究プロジェクト A の援助のもと、帝京科学大学 石田良仁講師との共同研究として行われました。ここに謝意を表します。

4. 利用機器

走査型電子顕微鏡 (SEM)、電子線プローブマイクロアナライザ (EPMA)

5. 平成 30 年度研究業績

(学会発表)

- (1) 渡邊北斗, 鈴木和喜, 南齋勉, 石田良仁 “結晶生成を利用した雨一滴中の硫酸イオンの定量” 第 59 回 大気環境学会 (九州大学 2018 年 9 月)
- (2) 山梨徳一, 南齋勉, 石田良仁 “結晶生成を利用した雨一滴中の硝酸イオンの定量” 第 59 回 大気環境学会 (九州大学 2018 年 9 月)

「環境調和型有機合成反応の開発と生物活性物質合成への応用」

桐原 正之 静岡理科大学 理工学部 教授

1. 概要

環境汚染物質を排出しない、クリーンな有機合成反応の開発を行なうとともに、それらの反応を活用して、医薬品開発に繋がるような生物活性物質の合成研究を行っている。今年度も昨年度に引き続き、次亜塩素酸ナトリウム・5水和物結晶 ($\text{NaOCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) を用いる酸化反応・ハロゲン化反応の開発研究、3-ペンチン-1-オール、および小員環の開裂を利用した新規反応の開発を行った。さらに殺ハエ物質トリコロミン酸誘導体の合成研究を行った。

2. 「 $\text{NaOCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を用いる酸化反応・ハロゲン化反応」

$\text{NaOCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を用いた環境調和型酸化反応 (学会 3,9)、 $\text{NaOCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を用いたオキサジリジン合成反応 (論文 1)、 $\text{NaOCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を用いた含フッ素アルコールの酸化反応 (学会 2, 6,8)、および $\text{NaOCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を用いた有機化合物の求電子的ハロゲン化反応 (学会 1,5) を開発することに成功した。

3. 「3-ペンチン-1-オールの工業化を志向した合成反応」

2-(クロロメチル) テトラヒドロフランに対して、t-ブチルメチルエーテル中で n-ブチルリチウムを 0°C 下で反応させると、3-ペンチン-1-オールが高収率で合成できることを見出した (学会 4)。

4. 「小員環の開裂を利用した新規反応の開発」

シクロプロピルメタノールやシクロプロピルカルバルデヒドに対して、アセトニトリル中で脱酸素的フッ素化剤を反応させると、環開裂アミド化反応 (学会 7) が進行することを見出した。

5. 「殺ハエ活性物質トリコロミン酸誘導体の合成」

α,β -不飽和ラクトンや α,β -不飽和ラクタムに対する、ニトロ酢酸エステルの共役付加を鍵反応とした殺ハエ活性物質トリコロミン酸誘導体の合成に成功した。

6. 利用機器

核磁気共鳴装置 (NMR)、赤外分光光度計 (FTIR)、ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC-MS)

7. 平成30年度研究業績

(原著論文)

- (1) S. Kitagawa, H. Mori, T. Odagiri, K. Suzuki, Y. Kikkawa, R. Osugi, S. Takizawa, Y. Kimura, M. Kirihara, A Concise, Catalyst-Free Synthesis of Davis' Oxaziridines using Sodium Hypochlorite, *SynOpen* **2019**, *3*, 21–25.

(学会発表)

- (1) 足立滉太、秋山智美、森彦光、難波湧浩、桐原正之：次亜塩素酸ナトリウム五水和物-臭化物イオンを用いる芳香族側鎖の臭素化反応：日本化学会第98回春季年会、3/21、船橋
- (2) 鈴木勝也、仲倉佳那、齋藤克哉、木村芳一、桐原正之：次亜塩素酸ナトリウム5水和物を用いる含フッ素アルコール類の酸化反応：日本化学会第98回春季年会、3/21、船橋
- (3) 桐原正之：「次亜塩素酸ナトリウム5水和物」を用いた環境調和型酸化反応 硫黄化合物の酸化反応、その他の酸化反応：CPhI Japan 2018、4/19、東京
- (4) 齋藤克哉、木村芳一、古澤修、小杉照男、桐原正之：有機合成原料・4-pentyn-1-ol の効率的合成法の開発：日本プロセス化学 2018 サマーシンポジウム、7/26
- (5) 足立滉太、秋山智美、大杉梨栄、木村芳一、桐原正之：次亜塩素酸ナトリウム5水和物と臭化物イオンを用いた有機化合物の臭素化反応：日本プロセス化学 2018 サマーシンポジウム、7/26
- (6) 鈴木勝也、嶋津英夫、仲倉佳那、齋藤克哉、吉川葉、木村芳一、桐原正之：次亜塩素酸ナトリウム5水和物を用いた含フッ素アルコール類の酸化反応：日本プロセス化学 2018 サマーシンポジウム、7/26
- (7) 仲倉佳那、青島奈津子、吉川葉、桐原正之：脱酸素的フッ素化剤 DAST とアセトニトリルを用いたシクロプロパン化合物の環開裂アミド化反応：第41回フッ素化学討論会、10/26、弘前
- (8) 桐原正之、鈴木勝也、嶋津英夫、仲倉佳那、齋藤克哉、吉川葉、木村芳一：次亜塩素酸ナトリウム5水和物結晶を用いた含フッ素アルコール類の酸化：第41回フッ素化学討論会、10/26、弘前
- (9) 桐原正之：「次亜塩素酸ナトリウム5水和物」を用いた環境調和型酸化反応：技術情報協会セミナー、12/19、東京

「紅藻ソゾ由来の新規含ハロゲン二次代謝産物の探索とその活用」

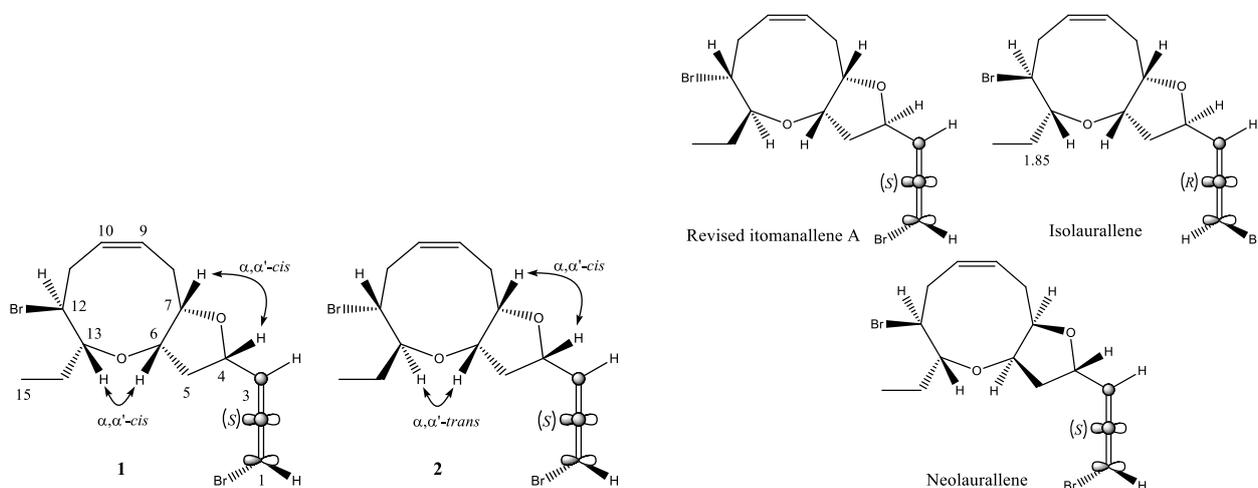
氏名 鎌田 昂 静岡理科大学 理工学部 物質生命科学科 講師

1. 概要

海洋生物の中には海水中のハロゲン化物イオンを体内に取り込み、生体内で含ハロゲン化合物を産生するものが存在する。そのため、ある種の海洋生物からは数多くの含ハロゲン化合物が単離・構造決定されてきた。中でも紅藻イギス目フジマツモ科のソゾ属 (*Laurencia*) は種特異的な構造を有する含ハロゲン化合物の有能な生産者である。これらは、セスキテルペン、ジテルペン、トリテルペンのテルペン系化合物、脂肪酸由来の非テルペン系 C-15 アセトゲニン系化合物、そして、インドール系化合物に大別される。ソゾ研究の起源は、半世紀にさかのぼる。北海道大学で入江遠と鈴木稔がウラボソの成分研究に着手し、含ハロゲン化合物を発見したことで、その後、世界中で海藻成分の研究が行われるようになった。本報告は、入江・鈴木の両氏が切り開いた研究を、深化・継承したものである。

2. 「*Laurencia nangii* 由来の新規 C-15 アセトゲニン」

ボルネオ島の Carrington Reef から採集した *Laurencia nangii* より、新規含ハロゲン C-15 アセトゲニンである 4-*epi*-isolaurallene (**1**) と 4-*epi*-itomanallene A (**2**) (図1) を単離・構造決定した。その化学構造を明らかにするために、NMR および HR-MS による機器分析を行ったが、その立体配置は、以前報告のあった既知化合物 (isolaurallene, neolaurallene, 9-acetoxy-1,10,12-tribromo-4,7:6,13-bisepoxypentadeca-1,2-diene, itomanallene A, lauredecumallene A) と、そのケミカルシフト・カップリング定数・NOE 相関の比較を行った上で明らかにした (※この実験過程において、本学の先端機器分析センターを利用)。結論として、化合物 **1** と **2** は、dioxabicyclo[7.3.0]dodecene 骨格を有する C-15 アセトゲニンとして、世界で6番目の報告となった (学術論文 **1**)。これらの知見は、将来、同様のジアステレオマーの化学構造を明らかにする際に、役立つだろう。また、この他に、4つの新規含ハロゲン化合物を発見した (学術論文 **2-3**)。

図1: 新規化合物 **1-2** およびその類縁体の化学構造

3. 「*Laurencia majuscula* (アカソゾ) 由来の新規ハロゲンテルペン」

ボルネオ島サバ州の浅海から採集した *Laurencia majuscula* (アカソゾ) から総計 18 個の含ハロゲンテルペンを単離・構造決定した。これらの内 12 個は chamigrene 型のセスキテルペンで、他は、ユニークな三環構造を有する rhodolaurane 型および omphalane 型のセスキテルペンであった。これらの中には、新規化合物が 6 個含まれており、顕著な抗菌・抗カビ・付着阻害活性を示すものも複数個含まれていた (学術論文 4-5、学会発表 1)。

4. 謝辞

本研究の一部は、「公益信託エスベック地球環境研究・技術基金」の助成により実施されました。また、千葉県立博物館分館海の博物館 鈴木稔博士、琉球大学農学部 石井貴広准教授、マレーシア国立サバ大学 チャールズ・バイラパン教授、西オーストラリア大学 チンスン・パン博士との共同研究として行われました。ここに謝意を表します。

5. 利用機器

核磁気共鳴装置 (NMR)、赤外分光光度計 (FTIR)、旋光計

6. 平成 30 年度研究業績

(原著論文)

- (1) C.-S. Phan, T. Kamada, C.S. Vairappan (2018) “Two new epimers of C₁₅-acetogenin, 4-epi-isolaurallene and 4-epi-itomanallene A as diastereomeric model.” *Natural Product Research*, Epub ahead of print.
- (2) T. Kamada, C.-S. Phan, C.S. Vairappan (2018) “Neoiriepentaol and nangenyne, halogenated diterpenoid and C₁₅-acetogenin from Bornean red alga *Laurencia nangii* Masuda.” *Journal of Applied Phycology* 30, 3379–3386.
- (3) T. Kamada, C.-S. Phan, C.S. Vairappan (2018) “Nangallenes A and B, halogenated nonterpenoid C₁₅-acetogenins from the Bornean red alga *Laurencia nangii* Masuda.” *Journal of Asian Natural Products Research*, Epub ahead of print.
- (4) T. Kamada, C.-S. Phan, S.-T. Sien, C.S. Vairappan (2018) “Halogenated chamigrane sesquiterpenes from Bornean *Laurencia majuscula*.” *Journal of Applied Phycology* 30, 3373–3378.
- (5) T. Kamada, C.-S. Phan, C.S. Vairappan (2018) “New anti-bacterial halogenated tricyclic sesquiterpenes from Bornean *Laurencia majuscula* (Harvey) Lucas.” *Natural Product Research*, Epub ahead of print.

(学会発表)

- (1) 鎌田 昂、石井貴広、パンチンスン、バイラパンチャールズ. “ボルネオ島産紅藻ゾゾ由来ハロゲンテルペンの構造多様性と生物活性” 第 62 回香料・テルペンおよび精油化学に関する討論会 (2018 年 10 月 長崎)

「機能性高分子を用いたバイオマテリアルの開発」

氏名 小土橋 陽平 静岡理科大学 理工学部 物質生命科学科 講師

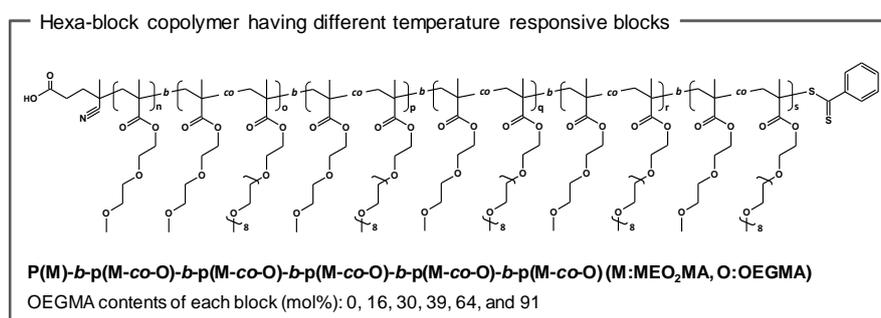
1. 概要

病気の早期診断や治療をサポートする機能性高分子は、40兆円を超える我が国の医療費を削減し、quality of life を高めることが期待される。機能性高分子は構成するモノマーの特性のみならず、その構造(直鎖、分岐、環状、ゲルなど)により物理化学的な性質が変化する。これらの性質は自己集合や自己組織化の引き金となり、ナノスケールで構造制御された材料をボトムアップ式にて構築することができる。近年では精密重合やクリックケミストリーの台頭により、理論上の機能性高分子を具現化することが可能になってきた。我々は新規な機能性高分子を、特にバイオマテリアルとして開発し、医療現場での応用を目指す。本年度の研究成果を以下にまとめる。

2. 研究成果

(1) 6つの異なる温度応答性セグメントを有するブロック共重合体の開発

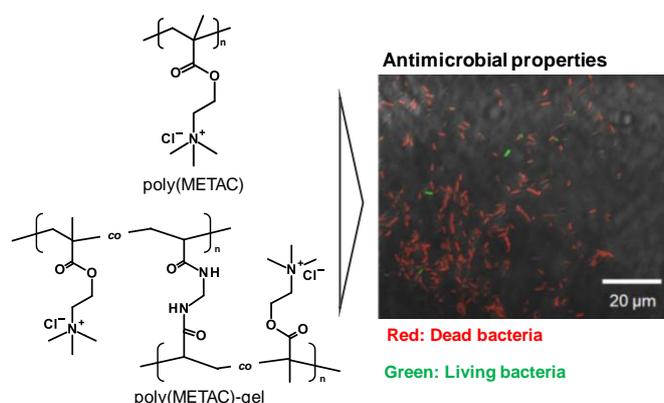
これまで、複数の温度応答性セグメントを有するブロック共重合体を合成することは、材料および重合の面から難しく、3種類のセグメントが報告されている最大のものであった。これを解決する為、各セグメントのモノマー組成を制御し繋げることで、6種類の温度応答性セグメントを持つブロック共重合体を合成することに成功した。解析より、ブロック共重合体は温度に応じて段階的に構造を変化させていることが明らかとなった。本材料の段階的な構造変化は、センサーやタンパク質ホールディング/変性のモデル研究などバイオミメティック材料としての応用が期待される(学術論文(1))。



解析より、ブロック共重合体は温度に応じて段階的に構造を変化させていることが明らかとなった。本材料の段階的な構造変化は、センサーやタンパク質ホールディング/変性のモデル研究などバイオミメティック材料としての応用が期待される(学術論文(1))。

(2) カチオン性高分子を用いた抗菌性ドレッシング材の開発

高分子による抗菌性は、長期間の殺菌性、少ない副作用、化学的安定性の高さ、不揮発性、皮膚から透過しない、耐性菌が出現しにくいなどの利点から近年注目されている。特に薬剤耐性菌に関しては、2050年には関連する死者が1000万人にのぼると予測され、対策が急務である。カチオン性高分子による細菌膜の物理的な破壊に着目し、これを発揮する新しい高分子材料を開発することに成功した。解析から、薬剤耐性菌であるメチシリン耐性黄色ブドウ球菌を含め、様々な細菌に対し抗菌性を示すことが明らかとなった。また、細菌を効率よく吸着/凝集させることにも成功した。本材料は、抗菌性の創傷被覆材(ドレッシング材)への応用が期待される(学術論文(2))。



3. 謝辞

(1)の研究の一部は、科研費若手 B(16K16402)により実施されました。(2)の研究の一部は、文部科学省地域イノベーション・エコシステム形成プログラム「光の先端都市「浜松」が創成するメディカルフォトニクスの新技術」次世代コア:ECO スマートポリマーの開発 により実施されました。

4. 利用機器:

核磁気共鳴装置 (NMR)、紫外可視吸光度計 (UV-Vis)、走査型電子顕微鏡 (SEM)、赤外分光光度計 (FTIR)、示差走査熱量計 (DSC)、プレートリーダー、細胞実験室

5. 平成30年度研究業績

(原著論文)

- (1) Y. Kudo, H. Mori, Y. Kotsuchibashi* (2018) “Preparation of an ethylene glycol-based block copolymer consisting of six different temperature-responsive blocks” *Polymer Journal* 50, 1013-1020.
- (2) T. Shiga, H. Mori, K. Uemura, R. Moriuchi, H. Dohra, A. Yamawaki-Ogata, Y. Narita, A. Saito, Y. Kotsuchibashi* (2018) “Evaluation of the bactericidal and fungicidal activities of poly([2-(methacryloyloxy)ethyl]trimethyl ammonium chloride)(poly (METAC))-based materials” *Polymers* 10, 947 (p.9).

(学会発表)

- (1) 小土橋陽平 “エチレングリコール系温度応答性高分子を用いたナノ粒子調製キットの開発” 第67回高分子学会年次大会(2018年5月 名古屋国際会議場)
- (2) 工藤 遥子, 小土橋陽平 “ベンゾオキサボロール基含有高分子によるポリビニルアルコールの簡便な機能化について” 第67回高分子学会年次大会(2018年5月 名古屋国際会議場)
- (3) 小土橋陽平, 工藤遥子, 森彦光 “6種のエチレングリコール型温度応答性セグメントからなるブロック共重合体の合成” 第67回高分子討論会(2018年9月 北海道大学)
- (4) 小土橋陽平 “ベンゾオキサボロール基を含有する高分子による可逆的共有結合を伴うソフトマターの開発” 第67回高分子討論会(2018年9月 北海道大学)
- (5) 森彦光, 志賀駿貴, 上村桂一, 緒方藍歌, 成田裕司, 齋藤明広, 小土橋陽平 “ポリ[2-(メタクリロイルオキシ)エチル]トリメチルアンモニウムクロリド共重合体を用いた抗菌性高分子の開発” 第67回高分子討論会(2018年9月 北海道大学)
- (6) 工藤遥子, 小土橋陽平 “ベンゾオキサボロール基含有高分子によるポリビニルアルコールの機能化と安定性評価について” 第67回高分子討論会(2018年9月 北海道大学)
- (7) Y. Kotsuchibashi, R. Yamashita, M. Kobayashi, and Y. Yoshida “Analysis of polymeric gels cross-linked via iron ions by Mössbauer spectroscopy” IWMS2018 (2018年11月 トヨタ産業技術記念館)
- (8) 小土橋陽平 “カチオン性高分子を用いた抗菌性ドレッシング材の開発” 地域創成フォーラム (2018年11月 静岡)

「ニホンウナギに見出した遺伝的集団構造について各種相関を調査」

氏名 常吉 俊宏 静岡理工科大学 理工学部 物質生命科学科 教授

1. 概要

28年度に、蒲焼きニホンウナギの mtDNA 塩基配列の多型比較からニホンウナギを2分する巨大な遺伝的集団構造(タイプⅠ(β))、タイプⅡ(α))の存在を示した。昨年度は愛知県三河湾の海ウナギ13匹と同県西尾市北浜川の川ウナギ10匹から少数統計を解析し、タイプⅠ/Ⅱと川/海ウナギに有意($p=0.04$)な偏りがあり、両群が相関を示すこと、川ウナギがタイプⅠ、海ウナギがタイプⅡの可能性を示した。今年度はこの2集団の分化機構として時期的生殖隔離の可能性を検討し、通常、淡水養殖ニホンウナギの内、タイプⅡは養殖場で苦しみ、生育不良群となるとの仮説を立て、両群と、生育良好群、不良群との相関を調査した。さらに、両群の分化機構が海水・淡水両環境における浸透圧調節機構の活性の違いにあるとの仮説を立て、浸透圧調節関連遺伝子のアミノ酸配列について、両群の試料を比較し始めた。

2. 「ニホンウナギに見出した遺伝的集団構造について各種相関を調査」

【方法】静岡県磐田市福田にてシラスウナギを68匹、袋井市と愛知県豊橋市の養鰻場2カ所から生育不良ウナギ60匹、生育良好ウナギ30匹を採集し、COI 遺伝子のシーケンシングや、対立遺伝子特異的リアルタイムPCRによりタイプⅠ/Ⅱを判定した。また、両タイプ各2検体からRNAを抽出、浸透圧調節遺伝子である prolactin receptor の配列を比較した。

【結果および考察】シラスウナギ68匹中、24匹がタイプⅠ、44匹がタイプⅡであった(2月6:15、3月8:15、4月10:14)。これらについて正確率検定を行うと、 p 値が0.657となり有意差は見られなかった。タイプⅠの個体数比率が月ごとに増加していく傾向にあることが判明した。2ヶ所の養鰻場で採集した生育不良ウナギと生育良好ウナギでも両群の有意差はみられなかった($p=0.186$)が不良ウナギにタイプⅡが多く、良好ウナギにタイプⅠが多い傾向が見られた。また、prolactin receptor 全配列のうち、後半の塩基配列を解読したが、現段階で2群による違いは見出せていない。

3. 謝辞

本研究の遂行につきましてご支援を頂いております、(株)東海分析化学研究所 大場恵史・副社長、夏目訓良・食品検査室長に感謝申し上げます。

4. 利用機器

リアルタイムPCR、DNA シーケンサー

5. 平成30年度研究業績

(学会発表)

- (1) 池田恵里、有ヶ谷直樹、梶眞壽、常吉俊宏、得字圭彦、夏目訓良、大場恵史、久保田隆之、久保田裕明 ”ニホンウナギに見出した遺伝的集団構造について各種相関を調査”平成31年度日本水産学会春季大会(平成31年3月28日、東京海洋大でポスター発表予定)

「放線菌と畑土壌でのキチン分解の研究」

齋藤 明広 静岡理科大学 理工学部 物質生命科学科 教授

1. 概要

畑の土壌に存在する微生物は、有機物を脱重合したり、無機化することによって、微生物自身だけでなく植物にも栄養を供給する。土壌に棲む微生物の数や種類は、土壌に投入される有機物や栽培される植物の種類によって大きく変化し、植物の生長や発病、収穫量に影響する。筆者は、次世代の持続的畑作技術の基盤となる知見の蓄積と深化を目的として、畑土壌での物質の変化や微生物個体群および群集構造の変化を継時的にとらえ、その仕組みを解明している。また、畑土壌での主要な生体高分子分解細菌である *Streptomyces* 属放線菌について、そのキチン分解と認識の仕組みを細胞・分子レベルで解明している。

2. 「放線菌でのキチン分解物トランスポーターの同定」(Iinuma ら 2018)

Streptomyces 属放線菌は土壌中の主要なキチン分解細菌である。筆者は、モデルの放線菌 *S. coelicolor* A3(2)のキチン分解系の研究をしてきた。13のキチン分解酵素(キチナーゼ)遺伝子を持つこと、それらのうちの少なくとも8つがキチン存在下で発現誘導されること、また、キチン分解物である *N,N'*-ジアセチルキトビオース(以下、キチン2糖)のトランスポーターとして DasABC-MsiK を有すること、などを明らかにしてきた。平成30年度は、もう一つのキチン2糖トランスポーターとして NgcEFG^{Sco}-MsiK が存在することを原著論文として報告することができた。DasABC-MsiK が誘導的に生産される親和性の高いトランスポーターであるのに対し、NgcEFG^{Sco}-MsiK は構成的に存在する親和性の低いトランスポーターであることを明らかにした。

3. 「畑土壌でのキチン分解の研究」(Kumeta ら 2018)

カニやエビの殻に含まれるキチン(アミノ多糖の一種)を土壌に添加すると発病抑止効果があることが50年以上前から報告されてきたが、その分解過程の詳細については不明な点が多い。本研究では、土壌に添加したキチンの定量に熱重量計を活用することで、培養畑土壌に添加したキチンが指数関数的に減少することを示すことができた。培養畑土壌中でのアンモニア態窒素の推移と合わせて解析することにより、土壌中にもともと存在する有機態窒素の分解が、キチン添加によって促進されたことが示唆された。

4. 謝辞

「研究成果1」「研究成果2」の一部は、科学研究費補助金(科研費)の助成を受けて実施した研究で得られた。

5. 利用機器

①可視紫外分光光度計(DNA濃度の測定)、②リアルタイムPCR(特定DNA断片の定量)、③GC-MS(糖質の定量)、④マイクロプレートリーダー(酵素活性測定、アンモニア態・亜硝酸態窒素の濃度測定、タンパク質定量)、⑤AKTA(タンパク質精製)、⑥超音波破碎装置(細菌細胞の破碎)、⑦凍結乾燥機(土壌抽出液の処理)、⑧大型冷却高速遠心分離機、⑨熱重量示差熱分析装置

(参考) 筆者の研究室で実施した修士論文研究および卒業研究のタイトル一覧と使用機器

- (1) 岩崎由夏里 (①②⑧) 「キチン添加土壌での *Lysobacter* 属細菌の増加とその要因の解明」
- (2) 本間大智 (①②③④⑤⑥⑦) 「畑土壌での *N*-アセチルグルコサミニダーゼの機能解析」
- (3) 大田皓洋 (①⑧) 「培養法と非培養法によって解析したキチン添加土壌の細菌群集構造の比較」
- (4) 笠井康平 (①②) 「メロン毛根病害を低減する微生物の探索」
- (5) 下位裕輔 (③⑦) 「培養畑土壌でのキチン分解物の消長と細菌群集構造の変化」
- (6) 高木研治 (①②) 「キチンおよび低分子量キチンを添加した培養畑土壌の発病抑止性の評価」
- (7) 田中達 (④⑤⑧) 「キチン添加培養畑土壌からのキチナーゼの精製の試み」

6. 平成30年度研究業績 (①~⑧は先端分析センターの利用機器を示す)

(原著論文)

- (1) Y. Kumeta, K. Inami, K. Ishimaru, Y. Yamazaki, R. Sameshima-Saito, A. Saito (2018)
“Thermogravimetric evaluation of chitin degradation in soil: implication for the enhancement of ammonification of native organic nitrogen by chitin addition” *Soil Science and Plant Nutrition*. 64: 512-519.④⑨
- (2) C. Iinuma, A. Saito, T. Ohnuma, E. Tenconi, A. Rosu, S. Colson, Y. Mizutani, F. Liu, M. Świątek-Połątyńska, GP van Wezel, S. Rigali, T. Fujii, K. Miyashita (2018) “NgcE^{Sco} acts as a lower-affinity binding protein of an ABC transporter for the uptake of *N,N'*-diacetylchitobiose in *Streptomyces coelicolor* A3(2)” *Microbes and Environments*. 33: 272-281. ①④⑤⑥⑧
- (3) T. Shiga, H. Mori, K. Uemura, R. Moriuchi, H. Dohra, A. Yamawaki-Ogata, Y. Narita, A. Saito, Y. Kotsuchibashi (2018) “Evaluation of the bactericidal and fungicidal activities of poly([2-(methacryloyloxy)ethyl]trimethyl ammonium chloride)(poly(METAC))-based materials” *Polymers*. DOI:10.3390/polym10090947.④

(学会発表)

- (1) 岩崎由夏里, 齋藤明広. キチン添加土壌で増えるキチン分解細菌群の変動と相互作用. 日本土壌微生物学会 2018 年度大会. 2018 年 6 月, 広島 ①⑧
- (2) 本間大智, 脇川祐介, 齋藤明広. 土壌での *N*-アセチルグルコサミン残基の定量方法の開発. 日本土壌微生物学会 2018 年度大会. 2018 年 6 月, 広島 (ポスター発表) ③⑤⑥⑦
- (3) 岩崎由夏里, 齋藤明広. キチン添加土壌での *Lysobacter* 属細菌の増加への放線菌の関与. 日本微生物生態学会 32 回大会. 2018 年 7 月, 沖縄 ①⑧
- (4) 組田恵里, 岩崎由夏里, 齋藤明広. 観賞魚水槽用濾材としての木質プラスチックの利用: アンモニア/亜硝酸除去能と付着細菌群集構造. 日本微生物生態学会 2018 年度沖縄大会. 2018 年 7 月, 沖縄 ①
- (5) Akihiro Saito. Induction of chitinase production and transporters for *N,N'*-diacetylchitobiose in *Streptomyces coelicolor* A3(2), 14th International Chitin and Chitosan Conference, Aug., 2018, Osaka (Key Note Speaker) ①④⑤⑥⑧
- (6) 本間大智, 齋藤明広. 酵素と GC/MS を用いた土壌中の *N*-アセチルヘキソサミンの検出. 日本土壌肥料学会 2018 年度神奈川大会, 2018 年 8 月, 藤沢 (ポスター発表) ③⑤⑥⑦
- (7) 本間大智, 下位裕輔, 樽松愛理, 岩崎由夏里, 齋藤明広. 培養畑土壌でのキチン分解物の消長と細菌文集構造の変化. 日本土壌肥料学会中部支部第 98 回例会, 2018 年 11 月, 静岡 ③⑤⑥⑦

「非可食性の天然物（白樺外樹皮から抽出したベチュリン）を用いたバイオポリエステルの合成と熱による架橋」

氏名 岡田 升宏 ヤマハ株式会社 研究開発統括部 第2研究開発部
鈴木 克典 ヤマハ株式会社 研究開発統括部 第2研究開発部 部長

1. 概要

ベチュリン(BT)は、白樺の外樹皮に 20 wt%以上存在し、2つの水酸基(OH)と1つのイソプロペニル基(IP)を持つ3官能性物質で、高融点、m.p. 256°C、抗菌性、紫外線吸収性等の多機能を有するトリテルペンである。本研究では、BTの水酸基を用いてバイオポリエステルを合成し、さらにペンダント状で主鎖ポリマーに付加しているイソプロペニル基による架橋について調べ、耐熱、耐溶剤等の基本特性を明らかにした(Scheme 1)。弊社では環境に多大な負荷を与えず、持続可能な社会を実現するための基礎研究の位置づけとして取り組んでいる。

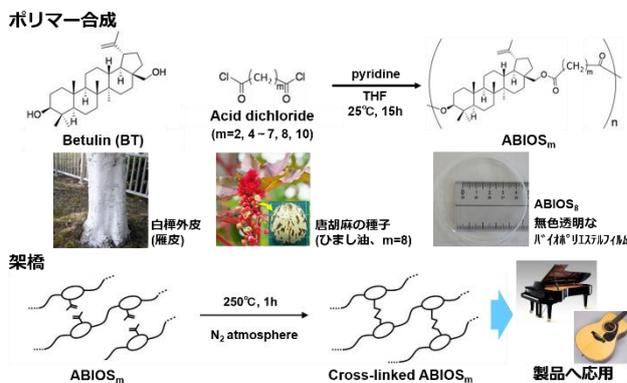


Table 1. Polycondensation between betulin and aliphatic acid dichlorides

Run	Acid dichloride	m	Yields (%)	Mw	Mw/Mn	T _g (°C)
1	succinyl chloride	2	10	6,200	1.5	---
2	adipoyl chloride	4	trace	---	---	---
3	pimeloyl chloride	5	85	16,400	2.0	165
4	azelaoyl chloride	7	90	21,700	2.2	150
5	sebacoyl chloride	8	91	23,800	2.1	150
6	dodecanedioyl chloride	10	86	17,500	2.0	115

2. 実験結果と考察

(1) 縮重合

BTとメチレン鎖長の異なる脂肪酸塩化物を、塩基存在下、温和な条件(25°C)でポリマーを合成した(Table 1)。メチレン鎖長: $m=5, 7, 8, 10$ の場合に高収率でポリマー(ABIOSと命名)が得られ、特に唐胡麻由来のセバコイルクロリド($m=8$)の場合、最も高収率、高分子量、分散良好の無色透明ポリマー(ABIOS₈)が得られた。一方、 $m=2, 4$ の場合は隣接する嵩高いBTユニット間で生じる立体障害のため、著しく収率が低下した。また、 $m=4$ と5の著しい収率の差は、6員環構造による末端官能基の安定性差に由来する。ABIOSは、さまざまな溶媒に可溶(THF, CHCl₃等)であり、溶媒キャスト法により容易に無色透明なフィルムを作製することができる。

(2) 架橋とその機構

THF可溶のABIOSは、250°C加熱によりTHF不溶成分が生成する。この不溶分量は、加熱時間が長くなるに従い次第に増加した。さらに、メチレン鎖長 m が5から8に増加するに従い不溶分量は増加した。一方、 $m=10$ の不溶分量は、 $m=5, 7, 8$ に比較し反対に減少した。メチレン鎖長と不溶化は強い関連性を持つことが分かった(Fig. 1)。なお、

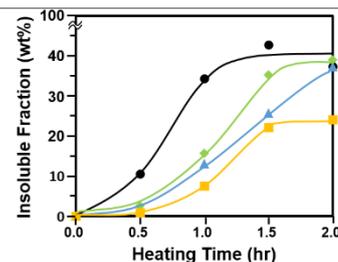


Fig. 1. Insoluble polymer fraction dependence on heating time in THF solvent. ABIOS₅ (▲), ABIOS₇ (◆), ABIOS₈ (●) and ABIOS₁₀ (■). The heating temperature is 250°C.

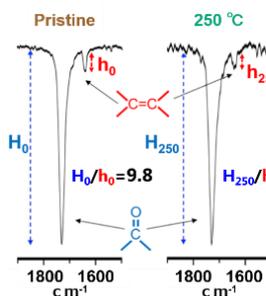


Fig. 2. IR spectra observed before and after heat treatment at room temperature (pristine) and 250°C for 1 h, respectively.

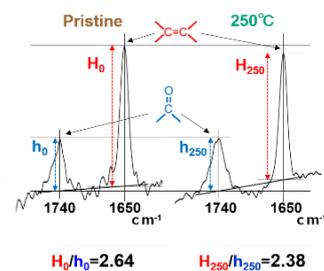


Fig. 3. Raman spectra for the betulin polyester (ABIOS₈) before (pristine) and after the heat treatment at 250°C under N₂ atmosphere.

加熱された ABIOS は、THF 以外のさまざまな溶媒(CHCl₃, NMP, DMSO, acetonitrile, acetone) にも不溶となる成分が増加し、耐溶剤性が向上することが確認されている。

BT とセバコイルクロリド(m=8)から合成したポリマー(ABIOS₈)の THF 溶液を石英基板上にキャストして作製した膜を、窒素下、250℃ 1hr 加熱し、IR および Raman 測定を行った。ポリエステルのカルボニル基を基準とし、IP 基に由来するピーク強度の加熱前後における変化を調べたところ、pristine に比較し、約 10~35%減少した(Fig. 2, 3)。以上の結果より、ABIOS₈ 膜の不溶化は 250℃で進行するイソプロペニル基の不飽和結合部位の熱架橋反応に起因することが明らかとなった。

(3) 熱特性

ABIOS の熱特性を DSC、TG-DTA で調べた。メチレン鎖長が長くなるに従い、250℃に加熱後、冷却した ABIOS の T_g は低くなった (Table 1)。Pristine の熱分解温度は、何れの ABIOS_m (m=5, 7, 8, 10) も、300℃加熱で顕著な重量減少はせず高耐熱性を示した(Fig. 4)。

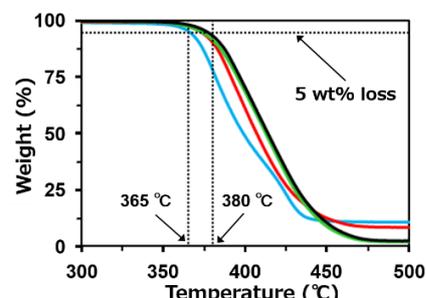


Fig. 4. Thermostabilities of ABIOS₅ (blue line), ABIOS₇ (red line), ABIOS₈ (green line) and ABIOS₁₀ (black line)

3. 結論

- ① ベチュリン(BT)は、脂肪族二塩基酸塩化物と室温で化学量論的に縮合反応しバイオポリエステルが高収率で生成する。
- ② 唐胡麻種子に存在するひまし油由来のセバコイルクロリドと BT は、最も高い収率 91%となった。
- ③ 高分子主鎖にペンダント状で付加するイソプロペニル基は窒素下加熱で cross-linker として働く。
- ④ 架橋ポリマーは有機溶媒に溶解し難く、高耐熱性(ABIOS_{5~8} の場合には T_g が 150~165℃)となる。

4. 謝辞

本研究を遂行するにあたり、先端機器分析センターの早川一生先生、ならびに日頃よりご相談させて頂きました脇川祐介先生からは、多大なご援助とご助言を賜りました。ここに深く感謝申し上げます。

5. 利用機器

示差走査熱量計 (DSC)、熱重量示差熱分析装置 (TG-DTA)、核磁気共鳴装置 (NMR)、赤外分光光度計 (FT-IR)、紫外可視分光光度計 (UV-Vis)、電子スピン共鳴装置 (ESR)

6. 平成30年度研究業績

(原著論文)

- (1) M. Okada, K. Suzuki, Y. Mawatari, M. Tabata, “Biopolyester prepared using unsaturated betulin (betulinol) extracted from outer birch bark and dicarboxylic acid dichlorides and its thermal-induced crosslinking”, *European Polymer Journal*, 113, 12-17 (2019).

(学会発表)

- (1) 岡田升宏、鈴木克典、馬渡康輝、田畑昌祥. “非可食性の天然物を用いたバイオポリエステルの合成と熱による架橋”, 第 67 回高分子学会年会、2018/5/24、名古屋
- (2) 岡田升宏、鈴木克典、馬渡康輝、田畑昌祥. “非可食性の天然物を用いたバイオポリエステルの合成と熱による架橋”, 第 67 回高分子討論会、2018/9/12、2018/9/13、札幌
- (3) 岡田升宏、鈴木克典、馬渡康輝、田畑昌祥. “非可食性の天然物を用いたバイオポリエステルの合成と熱による架橋”, 第 27 回ポリマー材料フォーラム、2018/11/22、東京

2. 修士論文研究報告

修士論文研究リスト

平成30年度、先端機器分析センターの機器を利用して実施された修士論文研究は次の通りである。

1. 「ThMn₁₂型磁性材料の高温安定性」

材料科学専攻	平口 誠也
指導教員	小林 久理眞

2. 「次亜塩素酸ナトリウム五水和物を活用した有機合成反応」

材料科学専攻	足立 滉太
指導教員	桐原 正之

3. 「次亜塩素酸ナトリウム五水和物を用いる含フッ素アルコール類の酸化反応」

材料科学専攻	鈴木 勝也
指導教員	桐原 正之

4. 「キチン添加畑土壌での *Lysobacter* 属細菌の増加とその要因の改正」

材料科学専攻	岩崎由夏里
指導教員	齋藤 明広

5. 「畑土壌での *N*-アセチルグルコサミニダーゼの機能の解明」

材料科学専攻	本間 大智
指導教員	齋藤 明広

ThMn₁₂型磁性材料の高温安定性

High temperature stability of the magnet material having ThMn₁₂ type structure

平口 誠也

Seiya HIRAGUCHI

1. はじめに

ThMn₁₂型構造化合物は、単位格子当たりのFe含有量が高く、1-5型、1-7型、及び2-17型構造化合物よりも高い飽和磁化を発現する可能性があるため、1990年台以降、関心を集めている磁石材料である。

特に(R=Sm)の、組成を最適化した同型構造化合物¹⁾は、T_Cが900K以上で、窒化をせず高い磁気特性を示すため、焼結磁石原料として期待されている。通常の磁石材料焼結温度は、1373K程度であるので、その温度付近や、昇温時の1-12相の安定性について詳細を知る必要がある。

Sm-Fe-Ti系合金の相安定性については、2000年にRaghavanの総説²⁾がある。そこには、Sm-Fe-Ti系の873、1073K及び1273Kにおける三元系状態図が示されており、1073、1273Kの温度においては、1-12相の存在が確認できるが、873Kの温度においては1-12相が確認できない、とされている。

その総説に引用されているLiuらの原論文³⁾の、873Kの三元系状態図の作成方法を見ると、彼らの試料調製方法は、FeとTiのブロック金属を溶接し、まず、1173Kで2週間(1173K/2weeks)保持して、その上にSm金属を置き、873K/500hr熱処理を行っている。これは、アーク溶解などの試料全体を溶かし、組成を確認する従来の方法と違い、Sm,Fe,Tiの3種の金属ブロックの接合部での反応の様子を観察するものである。本グループでは、上述の方法における反応が十分であったか、不安に感じた。

そこで、既報の通り、(Sm_{0.9}Zr_{0.1})(Fe_{0.75}Co_{0.25})_{11.5}Ti_{0.5}組成化合物について、その高温安定性を研究した⁴⁾。ここではRaghavanの総説を元に、不安定化が予測された873K付近の温度領域を、昇温時に、短時間で通過させ1273K以上で熱処理した場合、通常加熱試料に比較して、1-12相の安定性が向上した。そのように、1-12相の高温安定性に関する知見には、一部に混乱が生じている。そこで、再評価・再検討する必要がある。

本研究では、α-Fe相をほとんど含有しないSm系のThMn₁₂型構造化合物(Sm_{0.9}Zr_{0.1})(Fe_{0.8}Co_{0.2})_{11.3}Ti_{0.7}とZr置換をしていないSm(Fe_{0.8}Co_{0.2})₁₁Ti、標準的なThMn₁₂型構造化合物のSmFe₁₁Tiを熱処理(873、1073、1273、1373K/1、24hr)する。それらの処理後の試料を、X線回折(XRD)と電子線マイクロアナライザ(EPMA)を用いて解析し、試料の表面と内部相の安定性などを区別しつつ評価・検討する。

2. 実験方法と結果

〈2・1〉試料の調製

本研究では、試料として上述した3種のSm系のThMn₁₂型構造化合物、すなわち、

(a) : (Sm_{0.9}Zr_{0.1})_{1.05}(Fe_{0.8}Co_{0.2})_{11.3}Ti_{0.7}

(b) : Sm(Fe_{0.8}Co_{0.2})₁₁Ti

(c) : SmFe₁₁Ti

を調製した。出発合金は、Strip-Casting(SC)法を用いて調製し、(a)試料は、組成の均質化のため、Ar雰囲気、1373K/4hrの条件で熱処理した。なお、本研究では、熱処理前後の試料表面と、試料内部の相状態を比較検討するため、2つの方法で試料を調製した。

第1の方法(方法A)は、はじめに、熱処理前後のSC片(1cm×1cm×500μm)を乳鉢で平均粒径12μmに粉砕した。その粉体を熱処理(873、1073、1273、1373K/1、24hr)し、XRDを測定した。このXRD測定にはCu-Kα線を用いたので、試料へのX線侵入深さは約2μmである。方法Aでは、粉砕後の粉体(平均粒径12μm)を熱処理しているため、試料粉体表面の相状態がXRDで測定される。

第2の方法(方法B)では、熱処理後のSC片(1cm×1cm×500μm)を、そのまま再度熱処理(873、1073、1273、1373K/1、24hr)した。その後、乳鉢を用いて平均粒径12μmに粉砕し、XRDを測定した。試料の一部を用いて、SC片の試料断面の微細構造と元素分布を、電子線マイクロアナライザ(EPMA)を用いて観察した。この方法Bでは、熱処理後に試料を粉砕し、解析しているため、試料表面部分は含んでいるが、主に試料内部の相状態がXRDで測定できる。

〈2・2〉熱処理試料のXRD測定結果

XRDは、X-ray diffractometer (SmartLab, Rigaku, Japan)を用いて測定した。図1に、方法A,Bで調製した(a)試料の熱処理前後でのXRDを示す。なお、同図では、XRDの2θ=40-46(degree)部分を取り出して示している。方法A(1、24hr熱処理)のα-(Fe,Co)相の最強線ピーク強度は、高温で熱処理するほど増加する。それに対して、1-12相のピーク強度は、1hr熱処理では大きな変化は見られないが、1273、1373K/24hr熱処理では減少する。一方、方法B(1、24hr熱処理)については、α-(Fe,Co)相のピーク強度と1-12相のピーク強度にほとんど変化がない。

図2には、方法B(24hr熱処理)で調製した試料(a),(b),(c)のXRD測定の結果から算出したα-Fe相量を示す⁵⁾。同図より、試料(a)では873-1373Kの熱処理により析出したα-

Fe 相量は 1-5vol.% であった。試料(b),(c)の場合も、試料(a)と同様の析出量であった。

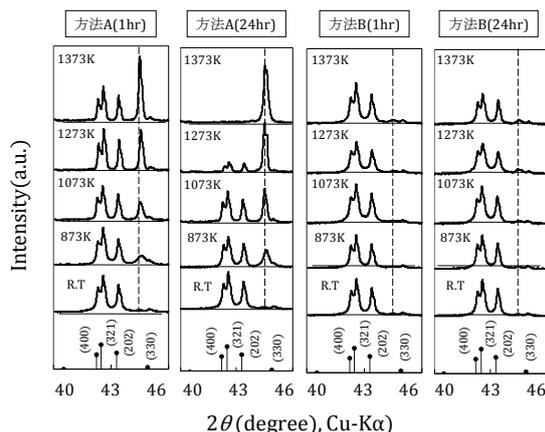


図1. 方法 A,B で調製した(a)試料の各温度熱処理試料での X 線回折パターン※破線は α -(Fe,Co)相の最強線角度

3. 考察

図1より、方法 A では、1hr, 24hr 熱処理の両方で、より高温で熱処理するほど α -(Fe,Co)相のピーク強度が増大している。それに対して、方法 B では、1, 24hr 熱処理の両方で、 α -(Fe,Co)相はほとんど検知されない。

方法 A は、粉碎後の粉体(平均粒径 $12\mu\text{m}$)を熱処理し、それを XRD で測定している。用いた Cu-K α 線は、試料への X 線侵入深さが約 $2\mu\text{m}$ であるため、粉体試料表面の状態が XRD で測定される。方法 A では、熱処理によって粉体試料の最表面が酸化され、 α -(Fe,Co)相が析出していると考えられる。本グループの以前の研究においても(R=Sm)ThMn₁₂型構造化合物が、容易に酸化する事は明らかである⁹⁾。そのことから、図1の結果は、最表面の酸化により析出した α -(Fe,Co)相が、測定されたと考えられる。

一方、方法 B は、比較的大きなサイズの SC 片を、熱処理後に粉碎(平均粒径 $12\mu\text{m}$)し、XRD を測定している。そのため、試料表面も混在しているが、主に試料内部の状態が XRD で測定される。つまり、方法 B は、粉体の状態で熱処理した方法 A に比べ、試料の表面積が非常に小さく、酸化による影響が粉碎後の試料全体の XRD にはほとんど影響しない。そのため、図2では、方法 B で調製した(a),(b),(c)試料で、 α -(Fe,Co)相量がわずか(<5vol.%)しか増加しなかったと考えられる。つまり、試料内部においては、1-12 相の分解はなかったと考えられる。

この結果は、上述した Raghavan の総説における 873K での Sm-Fe-Ti の三元状態図の結果とは異なる。本研究で用いた試料は、SC 法により試料を調製しており、従来のアーク溶解による試料調製よりも、化合物が均質である。このような組成の均質性の影響から、引用したこれまでの研究結果とは異なる結果が得られたのではないかと考え

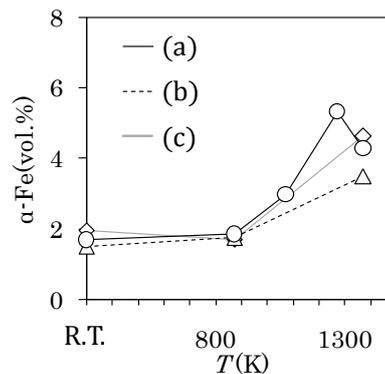


図2. 方法 B(24hr 熱処理)で調製した(a),(b),(c)試料の α -Fe 相量と熱処理温度の関係
ている。

4. 結論

Sm 系の ThMn₁₂ 型構造化合物である (Sm_{0.9}Zr_{0.1})_{1.05}(Fe_{0.8}Co_{0.2})_{11.3}Ti_{0.7}、Sm(Fe_{0.8}Co_{0.2})₁₁Ti、SmFe₁₁Ti は、表面は酸化により α -(Fe,Co)相が析出するが、試料内部では従来指摘され、分解が懸念されていた 873K 付近の温度領域も含め、室温から 1373K 付近まで 1-12 相が安定であることが明らかになった⁹⁾。

謝辞

この成果は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)委託事業「次世代自動車向け高効率モーター用磁性材料技術開発」で得られたものである。本研究にご協力頂いた、本研究室研究員の鈴木俊治博士、漆畑貴美子氏、久野智子氏に深く感謝いたします。また、本学先端機器分析センターの早川一生氏、脇川祐介博士の実験上の多くの助力にも深謝いたします。

文献

- 1) K. Kobayashi, D. Furusawa, S. Suzuki, T. Kuno, K. Urushibata, N. Sakuma, M. Yano, T. Shoji, A. Kato, A. Manabe and S. Sugimoto: *Materials Transactions*, Vol. 59, pp. 1845-1853 (2018)
- 2) V. Raghavan: *J. Phase Equilib*, Vol. 21, No. 5, pp. 464-466 (2000)
- 3) Z. Liu, Z. Jin: *Z. Metallkd*, Vol. 88, No. 2, pp. 174-174 (1994)
- 4) 平口 誠也, 鈴木 俊治, 古澤 大輝, 小林 久理眞, 電気学会マグネティクス研究会「永久磁石と応用」, MAG-18-201 (2018)

次亜塩素酸ナトリウム五水和物を活用した有機合成反応

Organic synthesis reaction utilizing sodium hypochlorite pentahydrate

足立 滉太

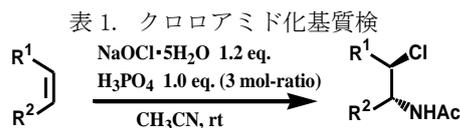
Kouta ADACHI

1. はじめに

当研究室ではこれまでに次亜塩素酸ナトリウム五水和物(SHC5)¹⁾を用いた多くの酸化反応を開発してきた。SHC5は反応後の廃棄物が水と食塩のみであるため、環境調和型の反応を行うことが出来る酸化剤である。今回私はSHC5を用いて4つの化学反応について研究を行った。

2. アセトニトリルを用いたクロロアミド化

アルケンに対して室温条件下アセトニトリル溶媒中次亜塩素酸ナトリウム五水和物(SHC5)を1.2当量、リン酸を1.0当量反応させるとクロロアミド化反応が進行することが分かった。反応には酸が必要であり、これがSHC5の反応活性を上げていることも明らかになった。また、多量の水の存在下で副生成物の生成も確認されたので、この反応には次亜塩素酸ナトリウム水溶液よりもSHC5が適していることが分かった。基質検討を行った結果、アルキル基やシリル基が結合したアルケンでは目的のクロロアミド化体が得られた(表1)。



entry	Substrate	Product	Time(h)	Yield (%)
1			1	82
2			2	60
3			1	51

一方、アルケンにベンゼン環が隣接するような基質物質では複雑な混合物が生じ、目的化合物を得ることが出来なかった。(図1)

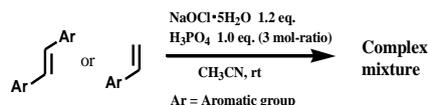


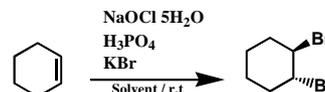
図1. クロロアミド化不適基質

3. アルケン類のジブロモ化

当研究室ではSHC5を用いてBr⁻を次亜臭素酸イオン(OBr)に酸化し、これを用いて化合物を求電子的に臭素化する反応を見出している。¹⁾これらの反応は有毒な臭素分子(Br₂)を使用しなくてもよい点で魅力的である。そこで、この反応によってアルケンの臭素化ができるか検討を

行った。

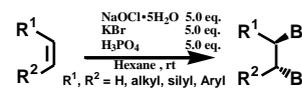
表2. シクロヘキセンのジブロモ化 条件検討



run	SHC5 (eq.)	KBr (eq.)	H ₃ PO ₄ (eq.)	solvent	Time(h)	Yield(%)	備考
1	2.4	4.8	2.0	EtOAc	22	65	
2	3.6	3.6	1.0	Hexane	0.5	19	
3	5.0	5.0	5.0	Hexane	0.5	80	
4	3.6	3.6	3.0	Toluene	1.5	-	が生成
5	3.6	3.6	3.0	Toluene	1.5	70	遮光

シクロヘキセンを用いて反応条件を検討したところ、SHC5とKBr、リン酸を用いる条件でジブロモ体が収率よく得られた(run 3)。酸の使用量を減らした場合、目的物の収率は低下する結果となった(run 2)。この反応ではSHC5が酸によってHClOになり、これがBr⁻をHBrOに酸化する。これがBr⁺等価体として働き、アルケンに求電子付加を起していると考えられる。

表3. アルケンのジブロモ化 基質検討



entry	Substrate	Product	time (min)	Yield (%)
1			10	80
2			10	86
3			20	85
4			10	94

種々の基質で基質検討を行ったところ、良好な収率でジブロモ体が生成した。なおクロロアミド化において反応がうまく進行しなかった、芳香環がアルケンに隣接している基質においても本反応は進行する結果となった。(entry4)

4. 芳香族側鎖のプロモ化、及び酸化反応

表2のシクロヘキセンのジブロモ化の検討の途上で、溶媒にトルエンを用いて反応を進行させたところ、目的の生成物は得られずに、側鎖がモノ臭素化されたベンジルブロマイドが生成した(run 4)。光によるラジカル反応が進行

したと考えて、反応系を遮光してジブロモ化反応を行ったところ、目的の生成物が得られた (run 5)。

そこで光照射下で SHC5 と臭化物イオンを用いれば、芳香族側鎖を選択的に臭素化できるのではないかと考えて検討を行った。

その結果、トルエンに対して SHC5、NaBr、硫酸を 1.1 当量ずつ用いて室内光下で反応をさせると、ベンジルブロマイドが、同一の条件で試薬の当量のみを SHC5 6.5 当量、NaBr を 8.0 当量、硫酸を 6.5 当量用いて反応をさせると選択的にジブロモメチルベンゼンが生成することを見出した。また、同一の反応系に可視光 (電球型蛍光灯 EFD13W) を積極的に照射したところ、安息香酸が生成した。

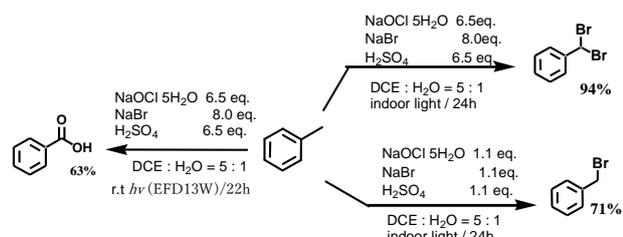


図2. 芳香族側鎖の臭素化反応と酸化反応

この反応の機構は以下に示したものを考えている。(図3) まず臭化物イオンが光と次亜塩素酸イオンによってプロモラジカル(Br[•])に変換される。その後ベンジル位の水素を引き抜いてラジカル反応が進行し、室内光下では、試薬の当量によってベンジルブロマイド、及びジブロモメチルベンゼンで反応が止まり、光の積極的な照射があった場合トリブロモメチルベンゼンになるまで反応が進行した後、系内の水によって加水分解を受けることにより安息香酸が生成しているのではないかと考えている。

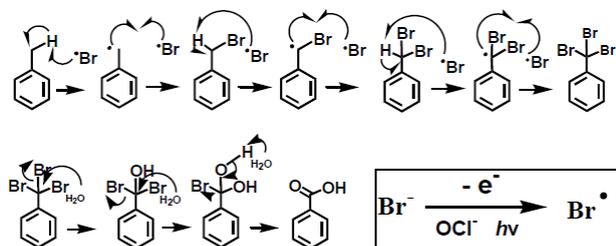


図3. 芳香族側鎖の各種プロモ化と安息香酸の生成機構

また、これら各種反応の基質適応範囲の検討も行ったが、主に芳香環に電子求引性の置換基が置換されている基質で反応が良好に進行した (図4)。

これは電子求引性の置換基がベンゼン環に結合することで、ベンゼン環上での求電子置換反応を抑制していると考えられる。その結果、副生成物が減少し、目的の反応が進行していると考えた。

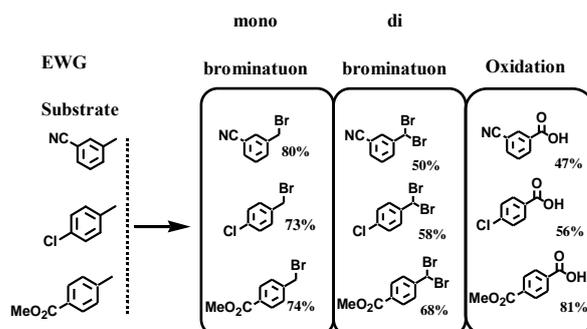


図4. 基質検討結果

5. フラン環のカルボン酸変換反応

当研究室では、フラン環含有基質に対して含水酢酸エチル中、三塩化ルテニウム触媒と SHC5 を加えて反応させると、フラン環をカルボン酸に酸化できることを見出していた。²⁾ この反応条件を基に、フラン環とベンゼン環を両方有する基質の酸化を行ったが、副生成物が多く、メチルエステル化をして単離すると、収率が30%と芳しくなかった。また、ルテニウム触媒を用いる酸化反応では、溶媒にアセトニトリルを用いると、これがルテニウムに配位することで、生成物のカルボン酸がルテニウムの触媒毒となるのを抑える、と報告されている³⁾。そこで、大杉の反応条件に、溶媒としてアセトニトリルを加えて検討したところ、副生成物が抑えられて目的物の収率が向上した (図5)。

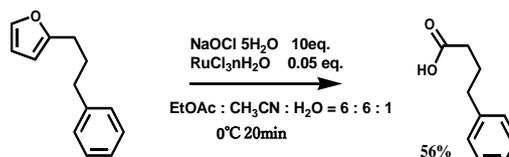


図5. 2-(3-phenylpropyl)furan の酸化、溶媒変更後

参考文献

- 1) Kiriara, M.; Okada T.; Sugiyama, Y.; Akiyoshi, M.; Matsunaga, T.; Kimura, Y. *Org. Process Res. Dev.* **2017**, *21*, 1925.
- 2) 秋山 智美, 静岡理科大学大学院 理工学研究科 材料科学専攻 2016 年度修士論文
- 3) 大杉 梨栄, 静岡理科大学大学院 理工学研究科 材料科学専攻 2017 年度修士論文
- 4) Plietker, B.; Niggemann, M. *Org. Biomol. Chem.* **2004**, *2*, 2403

次亜塩素酸ナトリウム五水和物を用いる含フッ素アルコール類の酸化反応

Oxidation of Fluorine Containing Alcohols and Related Compounds

Using Sodium Hypochlorite Pentahydrate.

鈴木 勝也

Katsuya SUZUKI

1. はじめに

トリフルオロメチルケトンを始めとする含フッ素ケトンには各種含フッ素有機化合物合成の為のビルディングブロックであり、様々な官能基変換が可能である有用な構造として知られている。トリフルオロメチルケトンの合成法の1つに、トリフルオロメチルアルコールを酸化する方法があるが、含フッ素アルコールはフッ素の強力な電子求引効果により酸化に対し極めて不活性なため、一般的な酸化剤では酸化が困難である。そのため、研究が活発に行われているが、既報条件は高コスト・試薬毒性・高温・長時間等の課題が残されていた^{1,2,5)}。

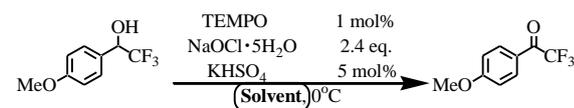
当研究室では、非常に安価で、さらに酸化後の主な廃棄物が食塩(NaCl)や水(H₂O)になる、次亜塩素酸ナトリウム五水和物(NaOCl・5H₂O)を用いた様々な反応の研究を続けており、ジクロロメタン溶媒中、TEMPOを酸化触媒に、NaOCl・5H₂Oを共酸化剤にした通常アルコール酸化反応を見出している³⁾。

そこで筆者は、含フッ素アルコールの酸化においてNaOCl・5H₂Oを用いた新規の酸化反応を開発することが出来れば、コストと環境調和性の点を大きく改善することができると考え、研究に着手した。

2. TEMPOを酸化触媒とした含フッ素アルコールの酸化反応

まず、2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシド(TEMPO)を酸化触媒(1 mol%)とし、NaOCl・5H₂O(2.4 eq)を共酸化剤として用い、酸触媒として安価なKHSO₄(5 mol%, 6円/g, 和光純薬)を使用して、各種溶媒の検討を行った(表1)。

表1 溶媒検討



Run	Solvent	Time	Yield (%)	備考
1	CH ₂ Cl ₂	1 h 15 min	85	
2	EtOAc	1 h 45 min	87	
3	CH ₃ CN	15 min	88	
4	CH ₃ CN	5 h	77	TEMPO 無し

まずジクロロメタン溶媒中で反応させたところ、反応が進行し、良い結果が得られた(Run 1)が、環境調和性の点でハロゲン溶媒以外を用いることが望ましいため、他の溶媒で検討を続けた。続いて酢酸エチル、アセトニトリルと環境負荷が小さい溶媒で検討したところ、アセトニトリルを溶媒にすることが最も適しているとわかった(Run 3)。

また、興味深いことにTEMPO触媒無しでも時間は掛かるものの目的物が得られることが確認できた(Run 4)。

3. 基質検討

次に反応条件が定まったため、本反応の基質適用範囲を確認するために様々な基質に対し検討した。その結果、ほとんどの基質で良い結果が得られた(図1)。

芳香族置換基を持つ基質の場合、芳香環上の電子求引基(NO₂)や電子供与基(OMe)は反応に大きな影響は与えず、またオルト位、メタ位といった置換基の場所の影響もなかった。ヘミアセタール体からは、対応するエステルが得られ、一級アルコールからはカルボン酸が得られた。一方で、アルキル基を持つ基質に関してはほとんど反応しなかった。

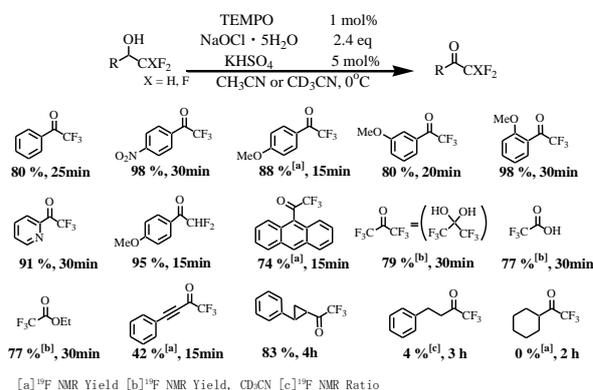


図1 基質検討結果

4. 反応機構の考察

TEMPO酸化はこれまで様々な研究がなされており、Bobbittらの検討により塩基性条件下と中性～酸性条件下では異なる反応機構をとると提唱されている⁴⁾。

中性～酸性条件下では窒素ローンペアより水酸基の水素原子へ攻撃が起き、中間体(B)によるヒドリドの引き抜きが起きると報告されている。含フッ素アルコールはフッ素の電子求引性の影響で水酸基の水素の酸性度が極めて

高く、TEMPOの窒素ローンペアから攻撃を受けやすいため、反応が進行したと考えられる(図2)。

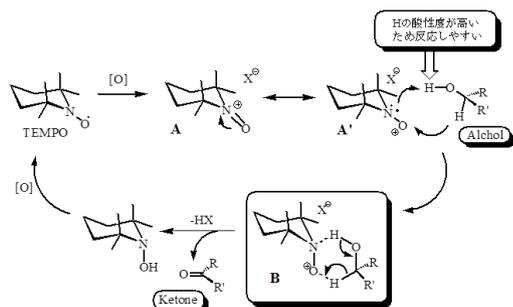


図2 推定反応機構

5. 含フッ素 α, β -エポキシケトンの合成

反応を精査したところ、含フッ素 α, β -不飽和アルコールを基質とした時に含フッ素 α, β -不飽和ケトンは生成せず、アルケンの酸化も同時に進行して含フッ素 α, β -エポキシケトンが得られた(図3)。

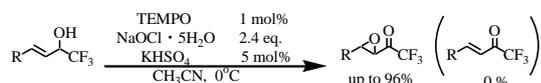


図3 推定反応機構

本反応機構は次に電子密度が低くなっている β 位に次亜塩素酸イオン(OCl^-)が求核攻撃し、エノラートを形成する。エノラートからケトンに戻る際に酸素へ攻撃が起き、塩素が抜けてエポキシドが生成すると考えている(図4)。

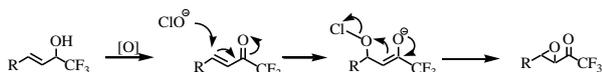


図4 推定反応機構

6. 超原子価ヨウ素を酸化触媒とした含フッ素アルコールの酸化反応

ヨウ素はIII価、V価、VII価、VIII価などの超原子価ヨウ素化合物を形成することができ、酸化剤などに利用されている。含フッ素アルコールにおいては、Dess-Martin 試薬⁵⁾や2-ヨードベンゼンスルホン酸ナトリウム²⁾で酸化反応が進行することが報告されている。筆者は、超原子価ヨウ素触媒と $\text{NaOCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を用いて新たな環境調和型の触媒反応が確立できるのではないかと考え、研究を行った。

まず、 $\text{NaOCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を用いて超原子価ヨウ素触媒の検討を行った(表2)。

無触媒の条件では1時間で49%酸化反応が進行することを確認した(Run 1)。既報の2-ヨードベンゼンスルホン酸ナトリウムを用いたが、触媒効果は見られなかった(Run 2)。2-ヨード安息香酸と2-ヨードキシ安息香酸(IBX)を用いた時(Run3-4)、触媒活性がみられ、特にIBXは収率83%という良い結果となった(Run 4)。

表2 超原子価ヨウ素触媒検討

Run	Catalyst	Yield (%)
1	—	49
2	Sodium 2-Iodo benzenesulfonate	48
3	2-Iodo benzoic acid	64
4	IBX	83

7. 反応機構の考察

まず、2-ヨード安息香酸を用いた場合は $\text{NaOCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ によりIBXへ変換される。IBXに対しアルコールがリガンド交換の脱水を伴いながら超原子価ヨウ素上に付加し、中間体(A)を形成し、超原子価ひねり機構をとり中間体(B)を経由し、アピカル位のアルコールが脱離を伴いケトンへ酸化され、III価のIBXはV価へ再び酸化され、触媒サイクルが成立していると考えている(図5)。

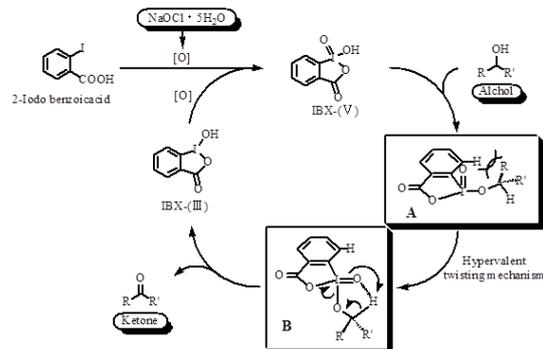


図5 推定反応機構

8. 結論

本研究を通し、二つの新たな環境調和型含フッ素アルコールの酸化反応を見出した。

これら反応は $\text{NaOCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の結晶体をそのまま使うことでpH調整の必要性を無くし、反応において加熱や還流といった条件も必要とせず、さらに短時間高収率で目的のカルボニル化合物を与える。従来の含フッ素アルコールの酸化方法と比較しても、環境調和性・反応条件・試薬コスト面で大きな改善を達成した酸化方法であり、有機合成戦略の適用性を向上させフッ素化学及びプロセス化学研究に貢献できると期待できる。

文献

- 1) V. Kesavan, et al, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 3327.
- 2) Y. Tanaka, et al, *J. Fluorine Chem.* **2012**, *137*, 99.
- 3) T. Okada, et al, *Tetrahedron* **2016**, *72*, 2818.
- 4) J. M. Bobbitt, *TCIMAIL* **2010**, *146*, pp.2-15.
- 5) R. J. Linderman, et al, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 4259.

キチン添加畑土壌での *Lysobacter* 属細菌の増加とその要因の解析

Analysis of growth factors of *Lysobacter* bacteria in chitin-added soil

岩崎 由夏里

Yukari IWASAKI

1. はじめに

キチンは *N*-アセチル-D-グルコサミンが β -1,4 結合した直鎖状の多糖である。キチンは農業分野では土壌改良剤として利用され、農耕地土壌に添加すると、植物病原性糸状菌による病害を低減する発病抑止土壌を形成することが複数報告されてきた。発病抑止土壌形成技術が構築できれば、減農薬や無農薬の農法の選択肢が増え、持続的社会の実現にむけて前進することができる。しかし、キチン添加やその他の方法による発病抑止土壌形成は、畑土壌ごとの再現性や、その仕組みに関する科学的根拠に課題を抱えている。本研究は、キチン添加土壌での発病抑止土壌の形成過程を微生物学的見地から解析し、その再現性の向上に資することを旨として開始した。キチンを添加した褐色森林土の培養畑土壌¹⁾の微生物群集構造を解析した結果、キチン添加土壌では、*Streptomyces* 属放線菌の割合が大きく増加することが知られるが、その後の減少に伴って、*Lysobacter* 属細菌をはじめとする γ -*Proteobacteria* 綱 *Xanthomonadaceae* 科の割合が増えることが判明した²⁾。*Lysobacter* 属細菌は、リゾクトニア病害抑止土壌に普遍的に存在すること、また、病原微生物に対する拮抗活性とキチン分解活性を持つこと³⁾から、発病抑止土壌形成の鍵を握ることが考えられる。一方、キチン添加培養畑土壌¹⁾から分離した *Lysobacter* 属細菌 5-21a 株は、*Streptomyces* 属細菌との共培養によって増殖が促進され、栄養要求性を持つことが示唆された⁴⁾。本研究では、*Lysobacter* 属細菌を鍵とした発病抑止土壌形成技術を確立するための基盤となる知見を得ることを目的として、キチン添加培養畑土壌での *Lysobacter* 属細菌の増加現象とその要因を解明した。

2. 実験方法

2.1 土壌試料

井浪が調製したキチン添加畑土壌 (褐色森林土)¹⁾と大塚が同様に調製した低分子量キチン添加土壌⁵⁾を用いた。

2.2 細菌群集構造解析

土壌試料から抽出した DNA を用い、16S rRNA 遺伝子を対象としたアンプリコン塩基配列に基づく細菌群集構造解析を行なった。データは解析ソフト QIIME⁶⁾を用いて処理し、作図した。

2.3 *Lysobacter* 属細菌株の生育促進因子の探索

5 日および 45 日間培養したキチン添加土壌から分離した *Lysobacter* 属細菌 7 株 (5-21a, 45-18, 45-27, 45-28, 45-29, 45-65, 45-72) と基準菌株 5 株 (*L. panacisoli* JCM19212,

L. rhizosphaerae JCM 30321, *L. koreensis* NBRC 101156, *L. concretionis* NBRC 102010, *L. niastensis* NBRC 106399) の計 12 菌株について、グルコースを炭素源とする最少培地で以下の条件での生育促進効果を調べた。(1) *S. coelicoler* A3(2)M145 株、*S. griseus* IFO 13350 株、*S. fragilis* 5-44 株、*Kitasatospora setae* NBRC 14216 株、*Escherichia coli* K-12 株との共培養、(2) エタノールで殺菌した *S. coelicoler* A3(2)、*S. griseus*、*S. fragilis* の菌体、(3)カザミノ酸、(4)2%アミノ酸溶液 4 種類 (L-Met、D-Met、L-Cys、DL-Homocysteine)。*L. sp.* 5-21a 株については以下の 12 種類のアミノ酸の効果も調べた：L-Ala、L-Asp、D-Glu、Gly、L-Lys、L-Leu、L-Pro、L-Gln、L-Arg、D-Ser、L-Thr、L-Val。

2.4 *Lysobacter* 属細菌特異的 PCR プライマーの開発

Lysobacter 属細菌を定量するためのプライマー検討を行なった。特異性の確認には、上述の *Lysobacter* 属 12 株とキチン添加培養畑土壌から分離された *Pseudoxanthomonas* 属 2 株 (45-43, 45-47b)⁴⁾を用いた。また、*Lysobacter* 属近縁属の基準株として、*Xanthomonas campestris* NBRC 13551、*Pseudoxanthomonas koreensis* NBRC 101160、*P. taiwanensis* NBRC 101072、*P. japonensis* NBRC 101033、*Strenotrophomonas nitritireducens* NBRC 13311、*Dokdonella immobilis* NBRC 15763、*D. soli* NBRC 15421 を用いた。

① Hu が設計したプライマー⁷⁾：L4 と 518r

② Pstoma らが設計したプライマー⁸⁾：Fw_Lyso_guanxl と Rv_Lyso_guanxl

③ 糖質加水分解酵素群 family18 のキチナーゼ遺伝子に着目したプライマー (本研究で設計)：Lyso_F2 と Lyso_R2

④ 16S rRNA 遺伝子の一部をターゲットとしたプライマー (本研究で設計)：16S_Lyso_F1 と 16S_Lyso_R1
特異性が確認されたプライマーセットについて、キチン添加培養畑土壌から抽出した DNA を鋳型として PCR を行い、その産物の増幅パターンを、細菌群集構造解析の結果と比較してその有用性を評価した。

3. 結果・考察

3.1 細菌群集構造解析

キチンを添加して培養した5日目の畑土壌¹⁾では *Streptomyces* 属細菌が約8割を占め、その後減少した。*Streptomyces* 属の減少に伴い、*Lysobacter* 属細菌をはじめとする γ -*Proteobacteria* 綱 *Xanthomonadaceae* 科の割合が増加した。これらの細菌属が *Streptomyces* 属より少し遅れて増加したことから、低分子化されたキチンを資化しているのではないかと考えた。しかし、低分子量キチン添加土壌²⁾では、*Lysobacter* 属の増加は見られなかったことから、キチンの低分子化が *Lysobacter* 属細菌の増加の要因ではないことが示唆された。

3.2 *Lysobacter* 属に対する生育促進因子の解明

グルコースを炭素源とする寒天最少培地を用いた生育促進試験で以下の結果が得られた。

(1) *Streptomyces* 属菌株 (*S. coelicoler*, *S. griseus*, *S. fragilis*) や *Streptomyces* 属と近縁の *K. setae* とともに培養したところ、いずれの場合も *L. sp.* 5-21a 株の生育促進が確認された。一方、*E. coli* K-12 株とでは、生育は促進されなかった。これらの結果から、5-21a 株は、*Streptomyces* 属やその近縁属に特異的な作用を受けて生育が促進されていることが示唆された。

(2) エタノールで殺菌処理を施した *Streptomyces* 属の菌体でも *L. sp.* 5-21a 株の生育が促進されたことから、生育促進効果に *Streptomyces* 属の菌体の生死は関係ないことが明らかになった。

(3) カザミノ酸（トリプトファン以外の全ての必須アミノ酸を含む）によって、*L. sp.* 5-21a 株の生育が促進された。*L. sp.* 5-21a 株はアミノ酸によって生育促進されることが示唆された。

(4) 試験した16種類のアミノ酸のうち、*L. sp.* 5-21a 株の生育を促進したのは L-Met と D-Met のみであった。

(5) *Lysobacter* 属細菌分離株7株のうち5株と、基準菌株5株のうち4株が *Streptomyces coelicoler* A3(2)により生育促進され、分離菌株7株と基準菌株3株がカザミノ酸により生育促進された。*L. sp.* 5-21a 株で見出された Met 要求性の性質は、*Lysobacter* 属分離株7株のうちの6株と5種の *Lysobacter* 属基準株のうちの2種にも共通した。多くの *Lysobacter* 属細菌は Met 要求株であり、D-Met 利用能をもつことが明らかとなった。

(6) L- または D-Met を炭素源とした場合、炭素源を加えなかった場合と比較して僅かに生育が見られた。しかし、グルコースを Met と一緒に加えた場合と比較すると、生育は僅かであり、Met を炭素源とする生育は不可能であることが示唆された。

3.3 *Lysobacter* 属細菌に特異的な PCR プライマーの作成

Lysobacter 属細菌に特異的な PCR プライマーとして報告されてきたもの^{7,8)} は、近縁属の *Pseudoxanthomonas* 属細菌で増幅産物が確認されたことから、特異性が低いこと

が判った。自身で設計したプライマーセットのうち、キチナーゼ遺伝子の一部を増幅するもの (*Lyso_F2* と *Lyso_R2*) では、一部の *Lysobacter* 属細菌でしか増幅が確認できなかった。一方、16S rRNA 遺伝子をターゲットとして設計したプライマー (*16S_Lyso_F1* と *16S_Lyso_R1*) では、ほとんどの *Lysobacter* 属細菌と近縁属 *Dokdonella* の一部でのみ目的の PCR 産物が増幅し、既存のものよりもより特異性の高いプライマーを作成することができた。プライマー *16S_Lyso_F1* と *16S_Lyso_R1* を用いて、キチン添加培養畑土壌¹⁾から抽出した DNA を鋳型として半定量的な条件で PCR をしたところ、その PCR 産物量の推移は、細菌群集構造で観察された *Lysobacter* 属細菌の割合の推移との相関が認められた。

4. まとめ

本研究は、キチン添加培養畑土壌で *Streptomyces* 属細菌の減少に伴って *Lysobacter* 属細菌が増加することを見出し、その増加要因を解明することを目指して行った。その結果、キチン添加培養畑土壌から分離された *Lysobacter* 属7株と基準菌株4株の11株が *Streptomyces* 属放線菌により生育促進された。5-21a 株では *Streptomyces* 属の殺菌菌体でも生育促進が見られたことから、*Streptomyces* 属の菌体が *Lysobacter* 属の生育促進の要因であることが明らかとなった。一方、*Lysobacter* 属分離株6株と2種の *Lysobacter* 基準株は Met 要求性と D-Met 利用能を示した。これらの性質は、多くの *Lysobacter* 属細菌に共通した。キチン添加培養畑土壌で増加した *Streptomyces* 属細菌の菌体が Met の供給源であるかもしれない。土壌に *Streptomyces* 属菌体や Met を添加することで、土壌土着の *Lysobacter* 属細菌が増加し、その結果として発病抑止土壌が形成されるかもしれない。

一方、土壌での *Lysobacter* 属細菌個体群の増減を調べる方法を確立するため、多くの *Lysobacter* 属と一部の近縁属に特異的なプライマーセットを作成した。*Lysobacter* 属細菌の分子生態研究に利用されることが期待される。

文献

- 1) Kumeta ら (2018) *Soil Science and Plant Nutrition*. 64,512-519.
- 2) 岩崎と齋藤 (2017) 環境微生物系学会合同大会 2017
- 3) Expósito ら (2015) *Front. Microbiol.*, 6: 124310.3389.
- 4) 岩崎由夏里 (2016) 静岡理科大学卒業論文
- 5) 大塚ら (2016) *日本土壌肥料学会講演要旨集*, 16:40.
- 6) Kuczynski ら (2012) *Curr. Protoc. Microbiol.*, Chapter 1: Unit 1E.5.
- 7) Hu Yin (2010) 博士論文 (University of Nebraska) .
- 8) Postma ら (2011) *Microb Ecol.* 62(4): 948-958.

畑土壌での *N*-アセチルグルコサミニダーゼの機能の解明Elucidation of the function of *N*-acetylglucosaminidase in upland soil

本間 大智

Daichi HONMA

1. 背景

N-アセチルグルコサミニダーゼ (以下, GlcNAcase) は、キチン分解酵素の一種で、 α 1,4 結合した *N*-アセチルグルコサミン (以下, GlcNAc) を遊離する酵素である。土壌中の細菌数や糸状菌数と正の相関があるとされ¹⁾、古くから土壌の肥沃度を示す指標として測定方法が開発されてきた^{2,3)}。しかし、土壌での GlcNAcase 活性の意義については未だに議論途上にある。また、土壌中の主要な基質化合物も実験的には証明されておらず、主要生産微生物も不明である。当研究室の研究において、キチン (GlcNAc を単量体とする多糖) を褐色森林畑土壌に添加すると、添加キチンの指数関数的減少に伴ってアンモニア態窒素 (以下, $\text{NH}_4^+\text{-N}$) 量が増加した⁴⁾。 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 量の増加は、キチン分解量から算出される $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 量よりも早い段階に起こっていた (図1)。キチン添加によって土壌中の有機物の無機化が促進されたためと考えられ、キチンにはいわゆるプライミング効果 (易分解有機物を投入することで土着の土壌有機物も分解される現象⁵⁾) があることが観察された。

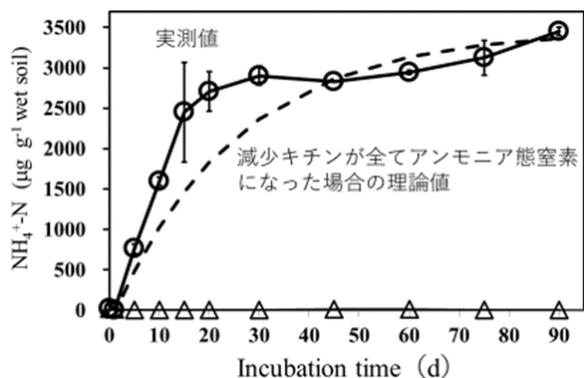


図1.キチン添加土壌でのアンモニア態窒素含量

○:キチン添加土壌, △:キチン無添加土壌, 点線:減少したキチンが全てアンモニア態窒素になったと仮定した場合の計算値 (キチン定量方法に基づく)。文献4) より一部改変して転載。

この土壌での GlcNAcase 活性とキチナーゼ (高分子キチンを2糖に分解する酵素) 活性を測定したところ、キチン分解に作用するキチナーゼとは挙動が異なり、GlcNAcase は $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 量増加と同じような挙動を示した⁶⁾。このため GlcNAcase はキチン分解に作用しておらず、土壌に存在する基質に対して作用している可能性が考えられた。このような GlcNAcase とキチナーゼ活性に異なる挙動を示す現象は GlcNAc や $(\text{GlcNAc})_2$ を添加した際にも確認されている⁶⁾。本研究では GlcNAcase の基質が土壌中に存在することを実験的に証明するとともに、その基質化合物の構造に

関する情報を得る。これらによって、土壌における GlcNAcase の機能を解明することを目的としている。

2. 作業仮説と研究のスキム

土壌での GlcNAcase 基質の存在を示すには、反応産物である GlcNAc を検出する必要がある。しかし、その検出方法は確立されていなかったため、まず、土壌中の GlcNAc の検出・定量方法を確立した。そのうえで、土壌に GlcNAcase を作用させることで GlcNAc が遊離することを実験的に示し、土壌での GlcNAcase 基質化合物の存在を証明することにした。さらには、キチナーゼやリゾチーム (細菌細胞壁を構成するムレインのグリカン鎖を加水分解する酵素) を GlcNAcase とともに土壌に添加して GlcNAc 量を比較することで、GlcNAcase の基質化合物の構造についても解析を行った。

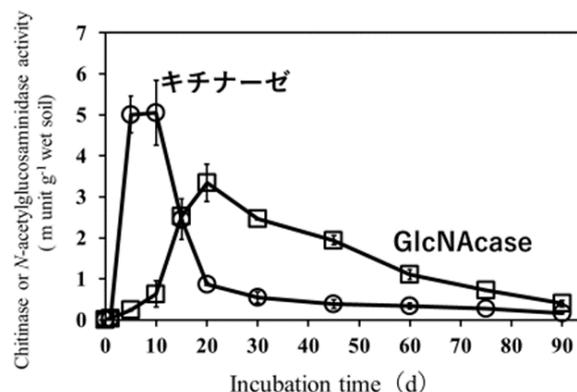


図2.キチン添加土壌における各酵素活性

○:キチナーゼ活性, □: *N*-アセチルグルコサミニダーゼ活性 (文献4) より一部改変して転載

3. 方法と結果

<土壌中の遊離 GlcNAc の検出・定量方法の確立>

土壌中の遊離 GlcNAc を直接的に高感度に検出・定量する方法が報告されていなかったため、質量分析計付ガスクロマトグラフィー (以下 GC/MS とする) を用いた土壌中の GlcNAc 検出・定量方法を確立することにした。誘導体化方法、内部標準物質 (以下, IS), GC 条件, および土壌からの GlcNAc 抽出方法を検討した。誘導体化の手法は、アルドニトリル-ペンタアセチル化法⁷⁾ と一般的に用いられるメトオキシム-トリメチルシリル化法 (以下, TMS 化法) を比較した結果、アルドニトリル-ペンタアセチル化法では誘導体が生成されなかった。誘導体化効率は低いものの、TMS 化法では誘導体が検出できたため TMS 化法を用い

ることとした。ISについては、単糖あるいは糖アルコールの3種を対象として検討した結果、TMS 化後も安定で、TMS 化 GlcNAc との分離が GC で容易であったキシリトールを選択した。TMS 化した GlcNAc には異性体の存在が示唆された。これらの推定異性体の検出ピークを分離するため昇温条件を検討した。昇温勾配を緩やかにすることで、TMS 化 GlcNAc 推定異性体由来のピークを分離することが出来た。この昇温条件では TMS 化 IS との分離も良好だった。土壌からの遊離 GlcNAc の抽出は滅菌超純水を用いて氷冷条件下で行った。以上の抽出、誘導体化、および GC 条件を用いることで土壌に添加した任意濃度(5.75-57.46 $\mu\text{g/g soil}$)において、添加 GlcNAc 量と検出ピークの面積 (IS のピーク面積で標準化したもの) の間に比例関係が成り立つことが分かった ($r=0.999$)。GC/MS での定量性がより精密になる Selected Ion Monitoring 法 (以下 SIM 法とする) によっても検量線の作成が出来た⁸⁾。

<組換え GlcNAcase の生産・精製と土壌添加実験>

土壌での GlcNAc 残基の存在を調べるため、GlcNAc を遊離させる酵素である GlcNAcase の大腸菌での生産系と精製方法を構築した⁹⁾。具体的には、土壌中の主要なキチン分解細菌であるストレプトミセス属放線菌のモデルである *Streptomyces coelicolor* A3(2) のゲノムの塩基配列情報をもとに、推定分泌型 GlcNAcase の遺伝子 (SCO2786) を大腸菌で生産、精製した。SCO2786 タンパク質 (至適 pH 5) を加熱滅菌済み土壌に添加して保温処理したところ、滅菌超純水抽出液中に遊離した GlcNAc が増加した。GlcNAcase の基質となる化合物の構造に関する情報を得るため、同一の滅菌済み土壌に対して、キチナーゼやリゾチームと GlcNAcase を同時に添加して保温したところ、GlcNAcase のみを添加したときよりも、リゾチームやキチナーゼを同時添加することで、有意に GlcNAc 量が増加した。これらの結果から、実験に用いた褐色森林土の畑土壌には、すくなくとも 0.41 $\mu\text{g-N/g soil}$ の GlcNAc 残基が存在することが分かった。そのうち、GlcNAcase 単独の添加によって遊離した GlcNAc は、検出された GlcNAc 総量の 10%、キチナーゼと GlcNAcase を同時添加することで遊離したものが 32%、リゾチームと GlcNAcase を同時添加することで遊離したものが 28%であった。これらの結果から、GlcNAcase の添加で遊離した GlcNAc のうち、ムレインやキチンに由来すると推定されるものが約 6 割を占めると考えられた¹⁰⁾。

<真菌あるいは細菌の菌体の酵素処理実験>

真菌菌体 (細胞壁にキチンを含む) の凍結乾燥品に対して各種酵素処理を行ったところ、GlcNAcase とキチナーゼの両方で処理したときに、最も多くの GlcNAc が遊離した。一方、細菌菌体の凍結乾燥品 (細胞壁にムレインを含む) の場合には、GlcNAcase とリゾチームの両方を添加した場合にのみ、有意な量の GlcNAc が遊離した。これらの結果

は、土壌への酵素添加実験結果で得られた結論 (酵素添加実験で検出された GlcNAc の多くがキチンやムレインに由来すること) を支持するものである。また、本結果から、GlcNAcase は、キチンやムレインからの GlcNAc の遊離に関わり得ることが示された。

4. 考察と今後の展望

本研究によって、土壌中の GlcNAc と GlcNAc 残基を検出する方法が確立することができた。これまで、土壌中の GlcNAc 残基は酸による加水分解処理 (脱重合と脱アセチル化) を経て得られるグルコサミンを検出・定量することで行われてきたが、本研究で確立した方法によって、GlcNAc 残基を特異的に検出・定量することができるようになった。また、各種酵素による処理により遊離する GlcNAc を定量することで、褐色森林土中における GlcNAc 残基の多く (少なくとも約 6 割) がムレインやキチンとして存在していることを推定することができた。一方、本研究によって GlcNAcase の畑土壌での主要な役割が、真菌や細菌の細胞壁成分の加水分解反応を補助的に行うことが実験的に示唆された。今後土壌での細菌・真菌バイオマスの同時定量方法の開発やキチンが持つプライミング効果の機能解明に繋がっていくことが期待される。

謝辞

本実験を行うにあたり、協力下さった小土橋先生、先端機器分析センターの早川様、脇川様、に感謝いたします。

文献

- 1) 進藤春夫 (1992) *土壌肥科学雑誌* 63:190-195.
- 2) 土壌微生物研究会 (1981) 『土の微生物』, 博友社
- 3) 金沢晋二郎, 高井康雄 (1976) *土壌肥科学会誌* 47:329-332
- 4) Y. Kumeta, K. Inami, K. Ishimaru, M. Yamazaki, R. Sameshima-Saito and A. Saito (2018) *Soil Science and Plant Nutrition*, 64:4, 512-519.
- 5) Y. Kuz'yakov, J.K. Friedel and K. Stahr (2000) *Soil Biology and Biochemistry*: 32, 1485-1498.
- 6) 樽松愛理, 齋藤明広 (2016) *土壌微生物学会岐阜大会 2016 講演要旨集*
- 7) X. Zhang and W. Amelung (1996) *Soil Biology and Biochemistry*: 28, 1201-1206.
- 8) 本間大智, 脇川祐介, 齋藤明広 (2018) 『土壌微生物学会広島大会 2018 講演要旨集』
- 9) 本間大智, 齋藤明広 (2017) *環境微生物系学会合同大会 2017 講演要旨集*
- 10) 本間大智, 齋藤明広 (2018) *土壌肥科学会藤沢大会 2018 講演要旨集*

3. 機器利用状況

1. 学内利用状況

平成30年度に機器利用した研究室数、18 研究室（平成29年度 17 研究室）
平成27年度から、学内利用料金を一部変更した。

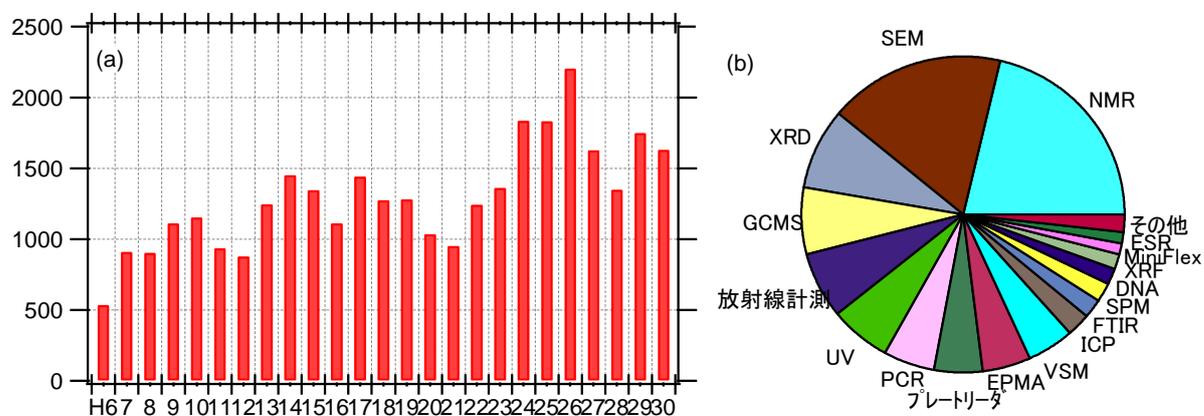


図1 (a) 学内利用件数の推移

(b) 機器別利用状況

2. 学外利用状況

平成30年度に機器利用した事業所数、38 事業所（平成29年度 36 事業所）
平成27年度から、学外利用料金を一部変更した。

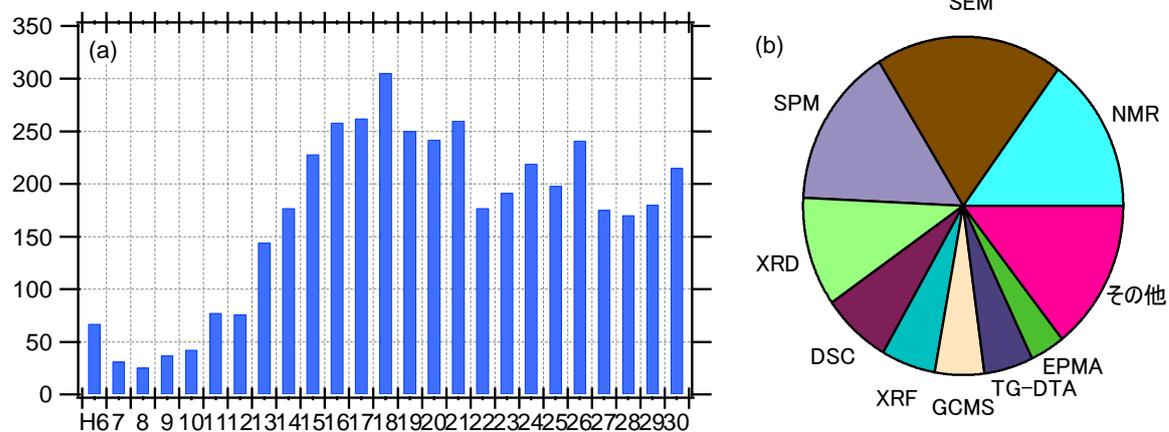


図2 (a) 学外利用件数の推移

(b) 機器別利用状況

4. 装置紹介

1. 走査プローブ顕微鏡(SPM)

【機種】(株)日立ハイテクサイエンス E-Sweep(図1)

【原理】SPMは、試料表面の3次元形状や局所的な物性を測定する装置である。測定では、微小なプローブ(探針)を用いて試料表面をなぞり、探針の反り(AFM)や振動(DFM)を検出する。本装置は、大気圧中の測定だけでなく、真空条件下で測定を行うことができる。また試料加熱を行うホルダーを付属している。

【測定例】図2は、有機薄膜太陽電池材料である光伝導性ポリマーPoly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)(P3HT)薄膜とガラス基板境界部の3次元形状図である。測定は、DFM探針SI-DF40(共振周波数316kHz、バネ定数37N/m)を用いてDFMモードで行った。図より、120nm程度の均質なP3HT膜が形成されていることがわかる。



図1 E-Sweep 外観。

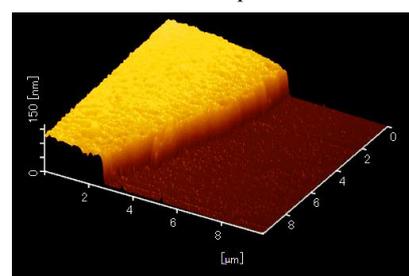


図2 P3HT 薄膜の3次元形状図

2. 核磁気共鳴装置(NMR)

【機種】日本電子(株) JNM-ECX400 (図3)

【原理】NMRは、磁場中の原子核の核スピンによる電磁波の吸収を測定する装置である。水素核 ^1H や炭素核 ^{13}C などの磁気共鳴を測定することで、分子構造を詳細に解析することができる。本装置は一般的な溶液試料の他に、固体試料に対してNMR測定を行うことができる。

【測定例】図4は、重クロロホルムに溶解したエチルベンゼンの ^1H -NMRスペクトルである。エチルベンゼンを構成する3種類の官能基に対応する共鳴線が観測されている。共鳴線の分裂は隣接する水素核 ^1H の相互作用に由来し、隣接する水素核 ^1H の数などに依存する、また、共鳴線の強度(面積)は、官能基中の水素核 ^1H の数に比例する。



図3 JNM-ECX400 外観。

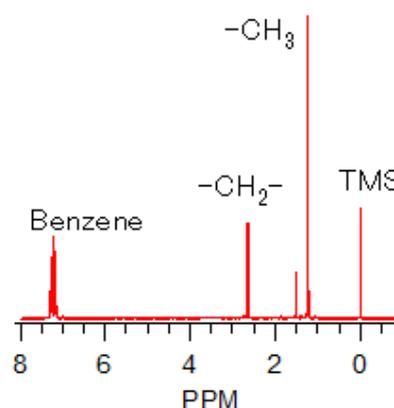


図4 エチルベンゼンの ^1H -NMRスペクトル

5. 分析事例

1. 全自動水平型多目的 X 線回折装置を用いた薄膜 X 線回折法による高分子薄膜の評価

キーワード

- ✓ 薄膜 X 線回折
- ✓ インプレーン回折
- ✓ X 線回折装置

装置 SmartLab, Rigaku



はじめに

全自動水平型多目的 X 線回折装置 SmartLab を用いて、高分子薄膜の結晶構造を評価した分析事例を紹介する。

実験

石英基板上に poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) (P3HT, 図 1 a) 薄膜 (膜厚 120nm) をスピスコート法により作成した。X 線回折装置 SmartLab を用いて、Out-of-Plane および In-Plane 測定 (図 2) を行った。入射 X 線の角度は、0.2degree に固定した。

結果

図 3 に P3HT 薄膜の Out-of-Plane および In-Plane 測定の結果を示す。P3HT 薄膜は、ポリマー鎖間管の π - π スタッキングにより、の配向構造 (図 1 b) を形成する。配向構造は、基板に対して (h00) 方向が垂直となる edge-on と (0k0) 方向が垂直となる face-on 構造がある。Out-of-Plane 測定 (図 3 a) では、edge-on 構造に由来した (100) による回折ピークが $2\theta=5.1\text{degree}$ 付近に観測された。一方、In-Plane 測定 (図 3 b) では、face-on 構造による (100) による回折ピークが明瞭に観測されており、face-on 構造の存在が確認でき、今回測定に用いた P3HT 薄膜では edge-on と face-on 構造が混在していることが分かる。

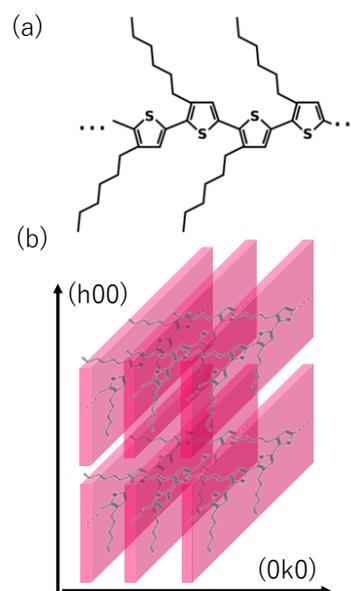


図 1 P3HT の分子構造(a)および配向構造(b)

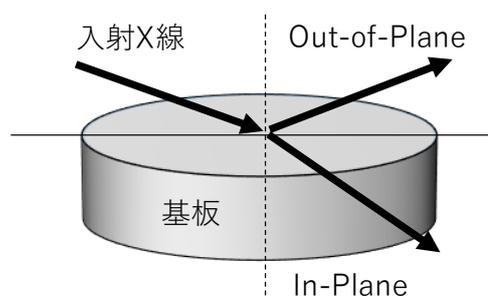


図 2 Out-of-Plane, In-plane 模式図

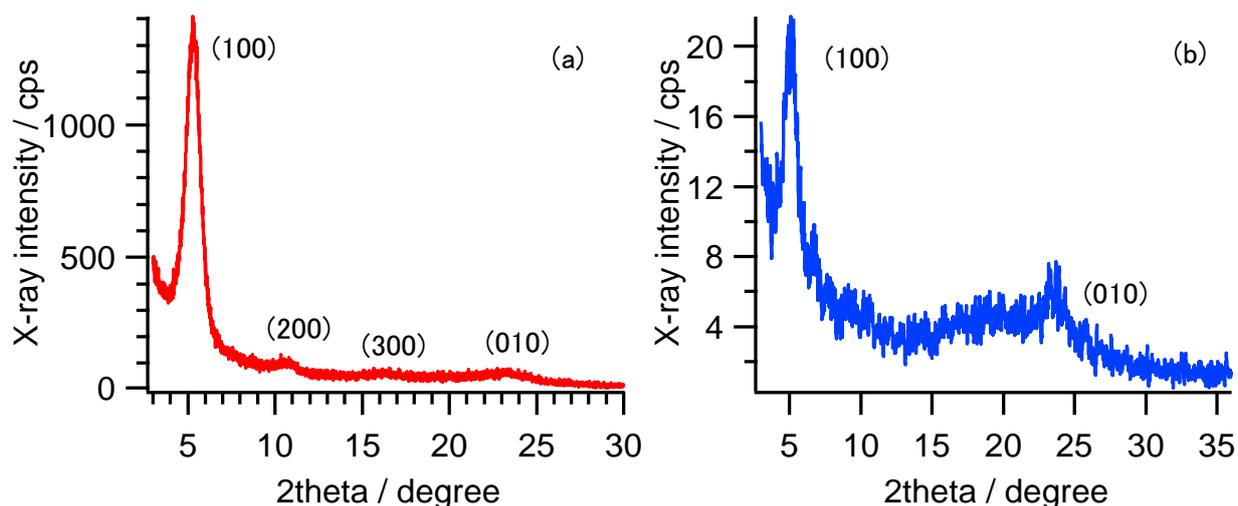


図3 Out-of-Plane および In-Plane の X 線回折プロファイル

まとめ

全自動水平型多目的 X 線回折装置 SmartLab を用いた薄膜 X 線回折法による高分子薄膜の結晶構造評価を紹介した。全自動水平型多目的 X 線回折装置 SmartLab は、集中法や X 線反射率測定だけでなく、薄膜法・極点測定・残留応力測定等を行うことができる。また、ICDD ライブラリを備えており、未知試料の定性分析に活用することができる。

2. 核磁気共鳴装置を用いた水の ^{17}O -NMR 測定

キーワード

- ✓ 核磁気共鳴, NMR
- ✓ 多核 NMR
- ✓ 緩和時間

装置 JNM-ECX400, JEOL



はじめに

核磁気共鳴装置を用いて、純水および水道水の ^{17}O -NMR を測定した事例を紹介する。

実験

NMR 試料管に、純水または水道水を入れ、 ^{17}O -NMR 測定用試料とした。測定条件は、フリップ角 90 度、積算回数 128 回とした。

結果

(1) パルス幅の決定

図1に純水の ^{17}O -NMR信号強度のパルス幅依存性を示す。360 degree パルスとなる時間幅 $52.4\mu\text{s}$ から、90degree パルスを $13.1\mu\text{s}$ とした。

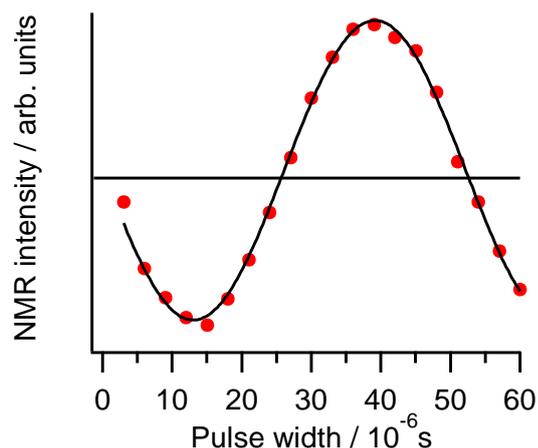


図1 純水における ^{17}O -NMRパルス幅依存性。黒線はサイン関数による近似曲線を表す。

(2) ^{17}O -NMR スペクトル

図2に純水および水道水の ^{17}O -NMRスペクトルを示す。ローレンツ関数を用いた曲線近似から、純水および水道水の半値半幅は、それぞれ 65.5Hz および 119.9Hz となった。水道水では、不純物やpHの影響によって、緩和時間が短くなり、半値半幅大きくなったと考えられる。

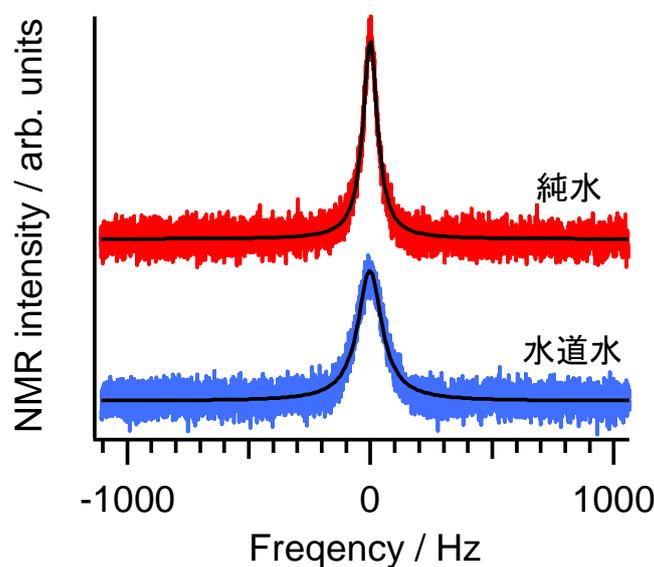


図2 純水(赤)および水道水の ^{17}O -NMRスペクトル。黒線はローレンツ関数による近似曲線を表す。

まとめ

核磁気共鳴装置を用いて、純水および水道水の ^{17}O -NMRを測定した事例を紹介した。本センターNMRでは、 ^{15}N , ^{19}F , ^{29}Si など多核NMRに対応しており、様々な核種のNMRを測定することができる。

6. 機器分析講座

1. はじめに

平成4年度から先端機器分析センターでは、学内の研究者や学生だけでなく地域の技術者を対象にした機器分析講座を開催しています。平成22～26年度の5年間、文部科学省・私立大学戦略的研究基盤支援事業「省資源型の地域産業創成を目指した微量元素分析・マッピング技術の開発と応用」の採択を機に、1年に複数回の機器分析講座を行ってきました。また平成26年度から静岡県工業技術研究所と共催で機器分析講座を行っており、静岡県の試験研究機関と連携を深めています。本年度は、以下に示す機器分析講座を開催しました。

① 金型・金属材料の開発と歪・破壊解析

② ガスクロマトグラフ質量分析装置の基礎

平成30年7月

第37回機器分析講座
「金型・金属材料の開発と歪・破壊解析」
- 金属顕微鏡とX線CTの基礎 -
講座のご案内

静岡理科大学
先端機器分析センター センター長 吉田 豊

本学では、地域成長戦略に基づく若い手企業の育成と次世代コア技術の確立を目的に、平成29年度から文部科学省の研究プロジェクト「地域イノベーション・エコシステム形成プログラム」を静岡大学と連携して実施しています。本学で実施している研究プロジェクトのテーマは「表面微細加工技術による次世代金型技術の開発」と「EEOスマートポリマーの開発」です。本研究プロジェクトの実施を契機に、金型・金属材料の開発と歪・破壊解析を対象とした機器分析講座を企画しました。本講座では、本学 機械工学科 教授 藤原 弘氏に「金型材料開発を目指した微細組織制御」と題して、また本学 機械工学科 教授 三林 雅彦氏に「自動車用金属材料の破壊解析の基礎」と題して講演していただきます。また株式会社ニコンインステック・株式会社三啓の協力により、金属顕微鏡と試料作成の基礎講習・ZEMAXとX線CTの基礎講習を実施します。ご興味のある方は是非、ご参加下さいますよう、ご案内申し上げます。

第37回機器分析講座：「金型・金属材料の開発と歪・破壊解析」
- 金属顕微鏡とX線CTの基礎 -
日 時：平成30年8月24日(金) 午前10時30分から午後5時10分まで
会 場：静岡理科大学 講 義：建築学科棟 203室 実習：研究実験棟 326室
定 員：30名程度(定員になり次第締切りいたします。)
参加費：無料
申 込：FAX (0538-45-0110) でお申し込み下さい。
お問い合わせ先 〒437-8555 袋井市豊沢2200-2
静岡理科大学先端機器分析センター 脇川
TEL (0538-45-0175)
共 催：浜松工業技術支援センター 後 援：微量元素分析・マッピング技術研究会

平成31年1月

第38回機器分析講座
「ガスクロマトグラフ質量分析装置の基礎」
講座のご案内

静岡理科大学
先端機器分析センター センター長 吉田 豊

ガスクロマトグラフ質量分析装置は、多成分の微量有機混合試料に対して定性・定量分析する装置です。
今回は、ガスクロマトグラフ質量分析を対象とした機器分析講座を企画しました。本講座では、株式会社島津製作所の協力により、ガスクロマトグラフ質量分析装置の基礎講習を実施します。本学 物質生命科学科 教授 齋藤明広氏に「GC/MSによる土壌中の特定アミノ糖残基の検出と定量」と題して、静岡県工業技術研究所 工芸科 上席研究員 山下 里恵氏に「アウトガス(VOC・臭り)の各種導入法によるGC/MS分析-モノづくりへの活用事例-」と題して、静岡大学 グリーン科学技術研究所 研究支援室 竹本裕之氏に「メタボロニクスワークフローと GC/MS データの多変量解析について」と題して講演していただきます。ご興味のある方は是非、ご参加下さいますよう、ご案内申し上げます。

第38回機器分析講座：「ガスクロマトグラフ質量分析装置の基礎」
日 時：平成31年3月8日(金) 午前10時より午後3時10分まで
会 場：静岡理科大学 講 義：建築学科棟 203室
定 員：30名程度(定員になり次第締切りいたします。)
参加費：無料
申 込：FAX (0538-45-0110) またはEメール(kko@sist.ac.jp) でお申し込み下さい。
お問い合わせ先 静岡理科大学 〒437-8555 袋井市豊沢2200-2
先端機器分析センター 脇川 (0538-45-0175)
共 催：静岡県工業技術研究所 後 援：マッピング技術研究会

2. 第37回機器分析講座「金型・金属材料の開発と歪・破壊解析」

日時	【講義】平成30年8月24日(金) 午前10時30分～午後4時10分 【実習】平成30年8月24日(金) 午後4時10分～午後5時10分
会場	【講義】静岡理科大学 建築学科棟 203 講義室 【実習】静岡理科大学 研究実験棟 326 室
講師	静岡理科大学 機械工学科 藤原 弘 教授 静岡理科大学 機械工学科 三林 雅彦 教授 株式会社ニコンインステック 横山 氏 株式会社三啓 菅間 良孝 氏
参加者	教職員 6名/学生 13名/学外参加者 30名/合計 49名

講義



実習



3. 第38回機器分析講座「ガスクロマトグラフ質量分析装置の基礎」

日時	【講義】平成30年3月8日(金) 午前10時～午後3時10分
会場	【講義】静岡理科大学 建築学科棟 203 講義室
講師	静岡理科大学 物質科学生命科 齋藤 明広 教授 静岡県工業技術研究所 工芸科 上席研究員 山下 里恵 氏 静岡大学 グリーン科学技術研究所 研究支援室 竹本 裕之 氏 株式会社島津製作所 福本 真治 氏
参加者	教職員 8名／学生 26名／学外参加者 10名／合計 44名

講義



編集後記

本年度は非常勤職員として勤務しています。土日以外に休むというのは、何か後ろめたさと言うか、居心地の悪さを感じてしまうのですが、週3ペースの勤務はそれを緩和でき、リタイアに向けてちょうどいい働き方かなと思っています。

来年度からは念願の新人職員が着任します。新しい職員の得意分野を活かしながら、分析センターを更に便利で使い勝手の良いものにして行きたいと思います。

先端機器分析センター非常勤職員 早川一生

2011年4月に機器センターから先端機器分析センター改組後、多くの地域の皆様にご利用頂き、年間学外利用件数の最高記録を更新しました。しかし、現状では静岡県内でも知る人ぞ知る穴場施設であり、地域の皆様の認知度はまだまだ低いと感じています。より多くの皆様にご利用頂けるよう精一杯努力してまいります。今後も、学内の研究・教育支援に加えて、地域の技術課題に応えられる地域の研究開発拠点として、先端機器分析センターの発展に寄与できればと思います。

技術課 先端機器分析センター担当 脇川祐介





静岡理工科大学・先端機器分析センター

<http://www.sist.ac.jp/kiki>

TEL: 0538-45-0175

FAX: 0538-45-0176

e-mail: kiki@sist.ac.jp

〒437-8555 静岡県袋井市豊沢 2200-2