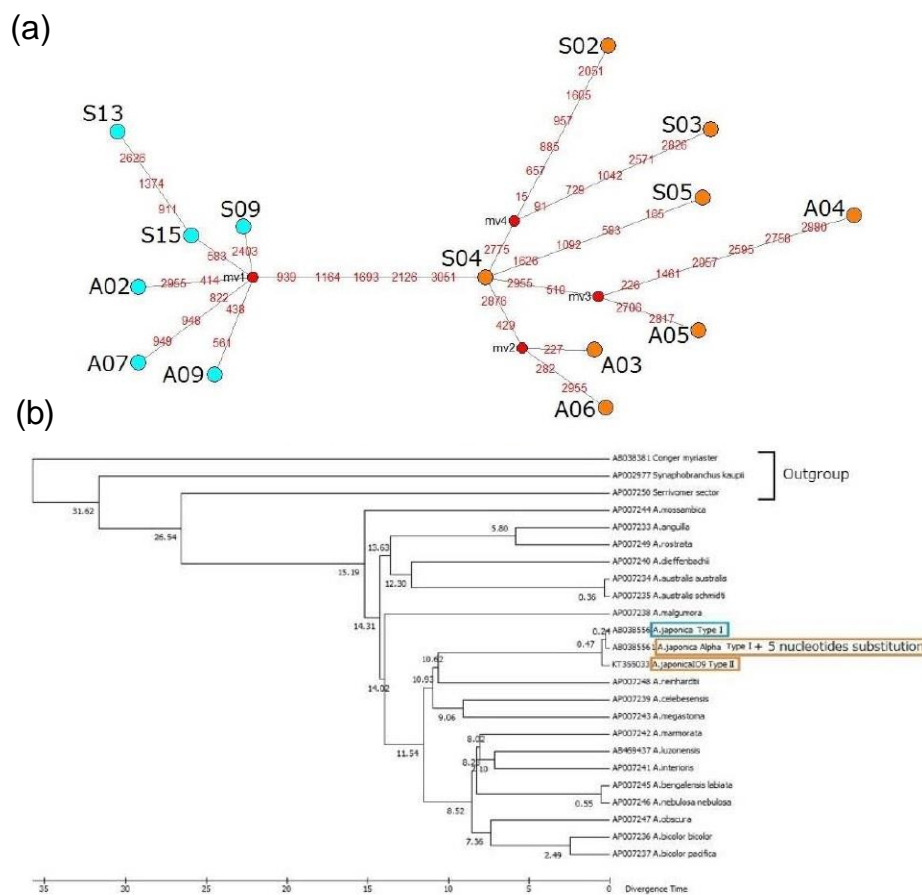




静岡理工科大学 先端機器分析センター

令和元年度利用報告書



- (a) ニホンウナギ (*Anguilla japonica*) を 2 分することが見出された遺伝的集団構造のハプロタイプネットワーク図。
 (b) 世界各地で生息しているウナギ (*Anguilla*) 属 18 種とともに時間系統樹を作成すると、*Anguilla japonica* において、2 分することが見出された遺伝的集団構造であるタイプ I・II (青枠、橙枠) の分岐は今から約 24 万年前と推算された。

物質生命科学科 常吉研究室

2020年3月 第10号
 No. 10 March 2020

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 齋藤明広 —	P. 1
1. 研究紹介	P. 2
2. 修士論文研究報告	P.32
3. 機器利用状況報告	P.51
✓ 学内利用状況	
✓ 学外利用状況	
4. 装置紹介	P.52
✓ 電子線プローブマイクロアナライザー	
✓ フーリエ変換赤外分光光度計	
5. 分析事例	P.53
✓ EPMA を用いた亜鉛表面におけるナトリウム分布の観察 -干渉補正法の適用-	
6. 機器分析講座実施報告	P.55
✓ 「核磁気共鳴装置の基礎と応用」	
編集後記	

巻頭言

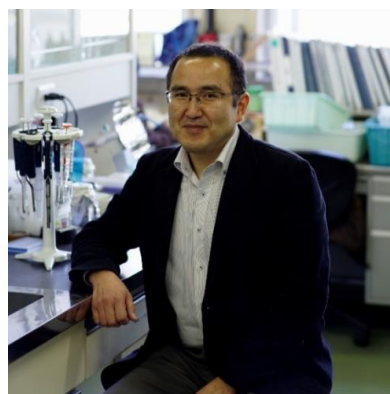
2019年4月から、先端機器分析センター長を務めております。専門は微生物学（特に農耕地に棲む微生物の利用）です。専門からすると、私がセンター長になったことを疑問に感じる方が多いと思います。私自身も全く想像しておりませんでした。

私が静岡理工科大学に着任したのは2010年で、本学の提案「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」（2010-2014年度）が、「文部科学省・私立大学戦略的研究基盤生成支援事業」に採択された年です。この事業の計画に基づいて、本センターの建屋の基礎工事が始まった頃でした。

着任してすぐに、卒業研究生と研究を始めました。上述の事業で整備された新品のマイクロプレートリーダー（Infinite M1000-SSY, テカンジャパン株式会社、下写真）を用いて、酵素活性測定をしました。この装置は大変な優れもので、発光、蛍光、吸光の測定のほか、温調や振とう、さらには試薬の分注も行うことができます。測定の速さと正確さがすばらしく、石英製のセルを使って一つ一つ捉えていたタンパク質の蛍光強度の変化を、少量で多検体測定することもできました。“こんな機器がこの世にあるのか！素晴らしい！”と言葉を発しつつ学生とともに作業したのを思い出します。今でもこの機器は私共の研究を多面的に支えてくれています。

私が知らなかった機器を用いて得られた研究成果もあります。熱重量計（TG）を用いた土壤中の多糖の定量です。あるシンポジウムで、稲ワラの分解状態をTGで評価できることを知りました。本センターにTG（TG-DTA2020s, ネッチ・ジャパン株式会社）があることを知り、本センター職員の手厚いサポートを受けつつ、自身の研究に当てはめてみたところ、土壤に添加した多糖を定量することができました。土壤での多糖の分解の様子は、分解物や微生物呼吸の量を調べることで間接的に調べられることが多いのですが、ある程度の含量があればTGで多糖を定量できることを示すことができました。この技術は高分子化合物の生分解性評価にも適用できるかもしれません。

吉田 豊 前センター長が前号巻頭言で「（本センターの設備とサポート体制は）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」と記されています約10年前に本学着任を決意した私はまさにそれに当てはまります。本センター無しに私の研究は成り立ちませんし、他の多くの教員にとっても同様だと思います。本センターの機器とその利用をサポートする専任教職員の存在は、本学の“研究力”を支える重要な研究環境基盤なのです。今後も、学内外の皆様にとって魅力ある先端機器分析センターを維持し発展させることがセンター長の使命です。皆様どうぞよろしくお願い申し上げます。



Infinite M1000-SSY, テカン

令和2年3月吉日

静岡理工科大学 先端機器分析センター
センター長 齋藤明広

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
「電解現象を利用した超硬合金のミーリング加工の研究」	機械工学科	後藤昭弘	教授	P. 6
「燃焼合成による TiAl/Al ₂ O ₃ 複合材料の微細組織と機械的特性」	機械工学科	藤原 弘	教授	P. 9
「窒素プラズマを用いた Al ₂ O ₃ 基板上への AlN 量子ナノドット形成」	電気電子工学科	小澤哲夫	教授	P.11
「革新型電池用電極材料の合成・構造解析」	電気電子工学科	東城友都	講師	P.12
「永久磁石材料の保磁力発現機構と ThMn ₁₂ 型構造磁石材料の研究」	物質生命科学科	小林久理眞	教授	P.14
「顕微メスバウア分光による破壊金型の観察」	物質生命科学科	吉田 豊	教授	P.16
「けい酸塩系表面含浸材におけるけい酸ナトリウムのモル比が生成する C-S-H ゲルの構造に与える影響」	物質生命科学科	山崎誠志	教授	P.18
「富士山頂および山麓における雲粒中の硫酸イオン定量」	物質生命科学科	南齋勉	准教授	P.19
「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.21
「静岡県伊豆半島に生育するジャゴケの化学成分分析と化学系統分類」	物質生命科学科	鎌田 昂	講師	P.23
「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.25
「リアルタイム PCR を用いた環境水中レジオネラ属菌の迅速検出法の開発Ⅲ 混合培養法の検討」	物質生命科学科	常吉俊宏	教授	P.27
「畑土壌でのキチン分解に伴う細菌群集構造の変化」	物質生命科学科	齋藤明広	教授	P.28
「有機単膜ダイオードにおける電荷再結合の光電流検出磁気共鳴研究」	先端機器分析センター	脇川祐介	講師	P.30

「自動車用鉄鋼材料の疲労強度に関する研究」

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。それを更に強化する技術であるショットピーニング、および各種熱処理技術について、本研究室（材料強度学研究室）と、各社（トヨタ自動車㈱、CVTEC、㈱メイドー、静甲㈱、㈱アイゼン）とで連携して研究中。その中で、各種技術課題について先端分析技術を用いて、現象究明を進めた。

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（図1）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解析し、逆変態オーステナイト層の生成を捉えることができた。

（物質生命科学科 吉田教授と連携）

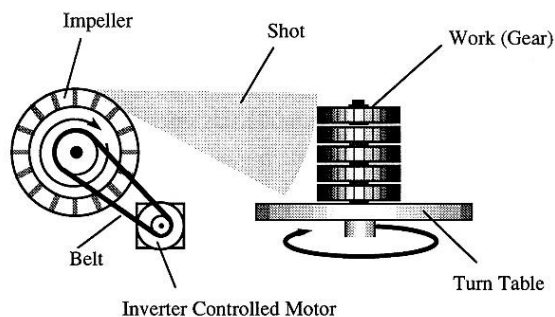


図1 ショットピーニング処理

3. 「浸炭浸窒処理の炭素、窒素濃度分布」

部材の面圧疲労強度向上に顕著な効果があるのが浸炭浸窒処理である。処理品の表面物性を捉える上で最も重要なファクターが表面窒素濃度分布であり、その正確な測定が極めて重要である。先端機器分析センターのEPMA分析装置をフルに活用することで、それが可能となり、浸炭浸窒処理の熱処理特性を把握することができた。

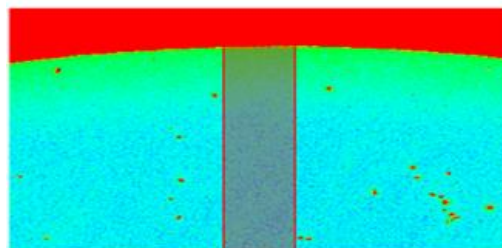


図2 SCM420H 浸炭浸窒材の表面窒素濃度分布(分析例)

4. 謝辞

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いただきました。また脇川先生、早川職員にはEPMA、SEMの操作方法のご指導等、維持管理等、大変お世話になっております。今後とも、よろしくお願い致します。

5. 利用機器 EPMA、SEM、メスバウア分光装置

6. 令和元年度研究業績 外部未発表(令和2年3月熱処理技術協会にて発表予定、2件)

「ショットピーニング」関係テーマ2件、および「浸炭浸窒処理」について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(ゼオライトおよびイオン交換樹脂)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 A5 ゼオライトまたはイオン交換樹脂を使用する。9mol の水酸化ナトリウム水溶液に固体触媒を添加し、24 時間攪拌する。その後小型電気炉を用いてゼオライトは 673K、イオン交換樹脂は 373K で 2 時間焼成する。

2.2 イオン交換樹脂を用いた超音波合成実験

メタノール 1.6ml、植物油 8ml、調製後のイオン交換樹脂 3.2g を試験管に入れる。それを 333K の水槽に入れて 28KHz の超音波を 5 時間照射する。そして生成率を GCMS にて分析する。

2.3 ジャトロファ油を使用した超音波合成実験

メタノール 1.6ml、ジャトロファ油 8ml、調製後のゼオライト 3.2g を試験管に入れる。それを 333K の水槽に入れて 28KHz の超音波を 5 時間照射する。反応が終わった BDF を 353K で加熱し生成率を GCMS にて分析する。

2.4 BDF 燃焼実験

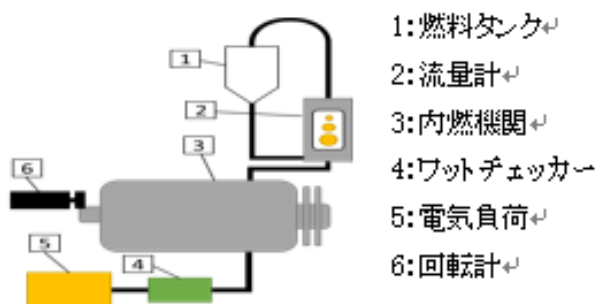


図1 燃焼実験装置図

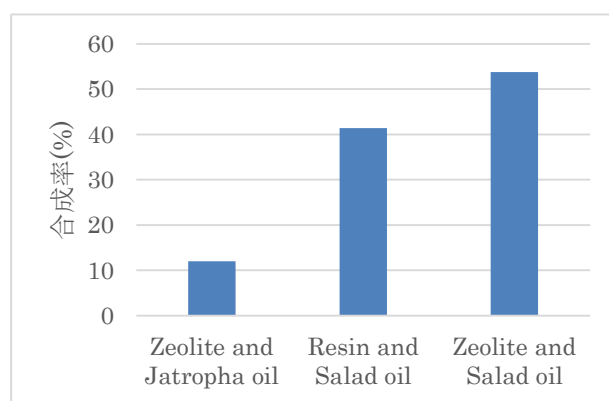


図2 BDF 合成率の比較

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、35ml 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。ジャトロファ油とイオン交換樹脂を用いた BDF の合成率比較図を図2に示す。図からイオン交換樹脂、ジャトロファ油がゼオライトより合成率が下がっていることがわかる。理由としてイオン交換樹脂は表面積が小さいので細孔数が少なく、触媒調整の段階で NaOH の吸収量が低いことが考えられる。ジャトロファ油は粘度が高く融点が低すぎるため合成直後の反応の段階で固体になってしまい反応がしきれなかったことが挙げられる。

図3に燃焼実験で得られた熱効率の比較を示す。図3から軽油の熱効率をもっとも高いことがわかる。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。

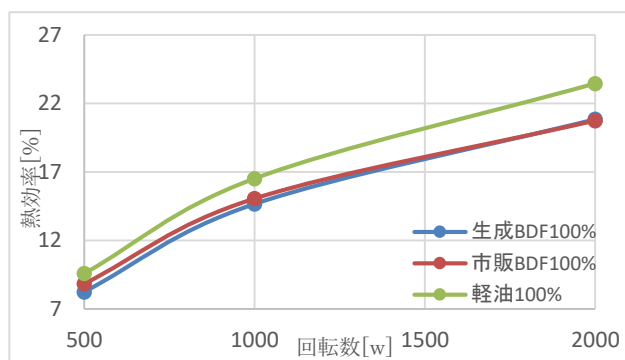


図3 熱効率の比較

4. 結論

ゼオライトを用いる BDF 生成率は 53.8%に達した。ジャトロファ油は融点が低いので温度の高い時期や室温での合成実験が望ましい。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 GCMS

7. 令和元年度研究業績

(原著論文)

- (1) N. Zhu, M. Kuo and L. Liu, Investigation of Solid Catalyst Poisoning Characteristics for Bio-diesel Fuel(BDF) Synthesis by Using Ultrasonic Irradiation, Materials Science and Engineering, Volume 501, 012005(April, 2019).

(学会発表)

- (1) N. Zhu, T. Zhang, Heat Transfer Characteristics of a Cooling Jacket with Double Spiral Paths for Ball Screws, Proceedings of The 10th Thai Society of Mechanical Engineers, International Conference on Mechanical Engineering, AEC0011 (Thailand,2019) Viewed.

「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)
 陳 俊達 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 先端機器分析センター 講師

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次元形状の加工を、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している。

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。本方法では、導電性の本体と絶縁材料の切れ刃とからなる回転工具を用いる。回転工具と工作物である超硬合金との間に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、局所的に脆弱化した材料を絶縁の切れ刃で除去するという方法である。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た。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いた。昨年度の報告で、電解作用を用いることで切削抵抗を大幅に下げることができることを示した。本報告では、電解作用により工作物表面に起きる反応について詳細に調査した。

3. 電解現象の調査

本研究の方法は、電解により超硬合金表面のCoを溶出させて除去することで効率よく加工を行うとする方法であるが、電解により超硬合金表面に起きる反応はCoの溶出だけではない。電解により超硬合金に起きると考えられる反応には、Coの Co^{2+} としての溶出、Coの酸化(酸化コバルト CoO への変化)、炭化タングステンWCの酸化(酸化タングステン WO_3 への変化)が考えられる。Coの溶出は、超硬合金のバインダを除去して脆くし、切削による除去の効率を上げる効果があると推測できる。Coの酸化は、超硬合金の表面に絶縁膜を作り、電解作用を妨げると考えられる。WCの酸化は硬質のWCを脆弱な材料に変える反応であると考えられる。本方法では、電解の電流をCoの溶出に使い、脆弱化した材料を効率よく削り落とせることが望ましい。そこで、本方法で使用する電解の条件で起きる超硬合金表面の現象について調べた。

試験装置の概略を図に示す。11mm×11mm超硬合金に10mm×10mmのグラファイト電極を0.1mmの間隙を空けて対向させ、約13% $NaNO_3$ 電解液を電極から噴出させながら、ごく短時間電解加工を行い、

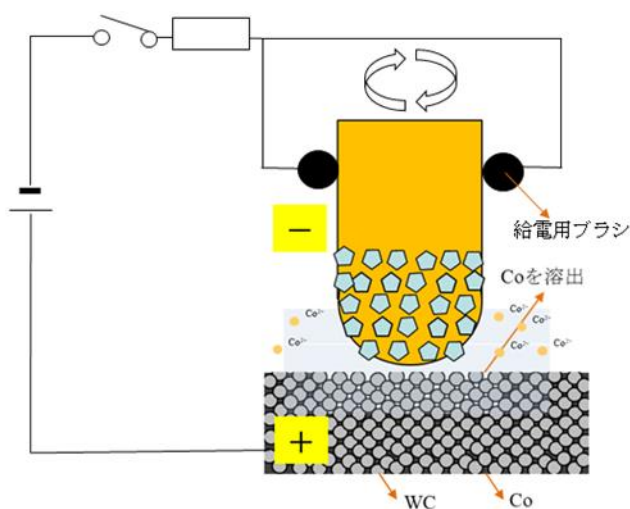


図1 加工方法の概略

表面を分析した。印加電圧を 5V として実験した。極間に約 1.25s 間電圧を印加したときの極間の電圧（電極から見た工作物の電位）と電流の波形を図 3 に示す。電圧印加直後は高い電流が流れているが、やがて低下し、低い値に落ち着くことがわかる。電流の低下は、極間が気泡で満たされることが原因の一つであるとも思われるが、極間は数 ms 程度の時間で気泡に満たされるため、図 3 の電流低下を説明するには、超合金表面が酸化物に覆われたことが原因であると考えた方がよい。電圧を印加する時間を変化させて（すなわち、図 3 に示した波形の途中で電圧を停止し）加工サンプルを作り、それぞれの加工面を超音波洗浄した後に、エネルギー分散型 X 線分析装置 (EDS) を搭載した走査型電子顕微鏡 (SEM) により加速電圧 15kV（超合金の場合の X 線の発生領域の深さは 1 μ m 以下）で元素分析した。直流での電解加工では、超合金のタングステン W は減少しないと考えられるので、分析結果の W の mass% の値を基準として、炭素 C、酸素 O、コバルト Co の mass% との比をグラフにした。得られた結果を図 4 に示す。▲点は C/W の値、■点は O/W の値、●点は Co/W の値を示している。Fig. 3 の電圧電流の波形と組み合わせて見ると、印加電圧 5V、10V とも、電解の電流値が高いとき、すなわち、印加電圧が 5V の場合には電圧印加後 1.0s 程度まで、印加電圧が 10V の時には電圧印加後 0.5s 程度までの時間は、表面の Co が減少しており、その間は酸素の増加がみられないことがわかる。すなわち、超合金の表面では、まず Co が Co²⁺イオンになって溶出する現象が起き、その後に、WC の酸化が始まることわかる。したがって、Co が溶出したころの時間に合わせて超合金を削れば、効率のよい加工ができると考えられる。

4. 加工層の分析加工結果

図 5 に示すように、底部分が工作物に当たらないように工作物に切込みを入れ、工具の側面部分で加工した。軸方向に約 4.3mm、半径方向 40 μ m の切り込みで、アップカットで加工した。送り速度 238 mm/min、工具の回転数は 3600rpm とした。電解液は、約 13%の NaNO₃ 水溶液を使用した。工具の推奨

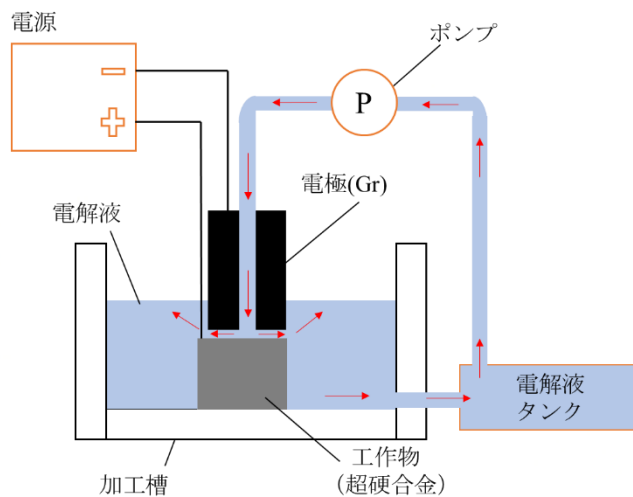


図 2 電解現象の調査実験装置

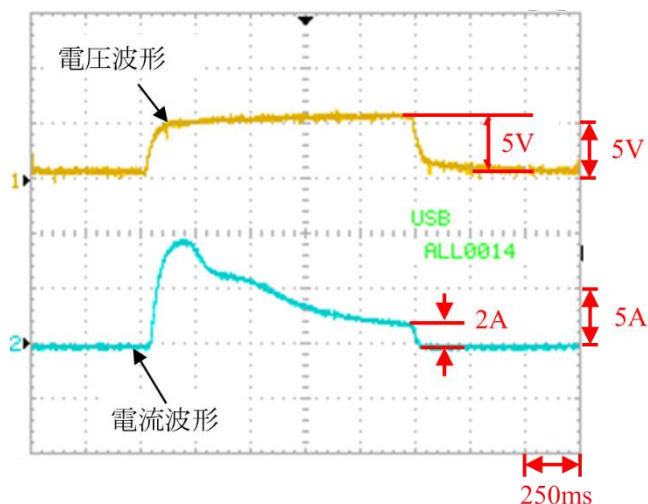


図 3 電解実験の電圧・電流波形

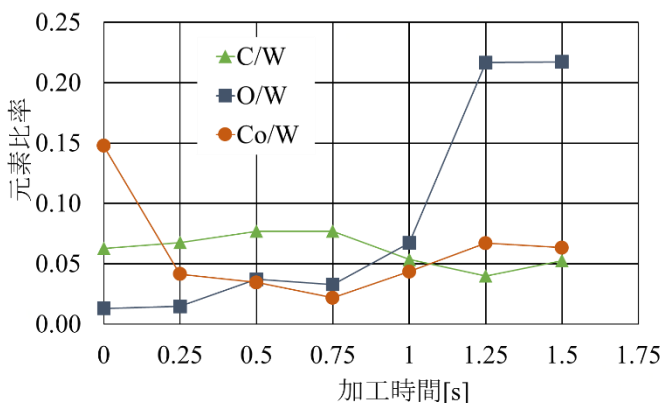


図 4 電解有りの加工面

加工条件は、切込み量 $5\mu\text{m}$ であるが、切削の負荷を大きくするため切込みを大きくした。(実際には、装置の剛性が弱かったため $40\mu\text{m}$ の加工はできていなかった。) 電解有りの条件で超合金の表面に起きた反応を確認するため、加工後に電解液中の加工層を採取して、その成分を X 線回折装置 (XRD) により分析した。その結果を図 6 に示す。■点は WC, ○点は C である。すなわち、加工層からは WC と C のみ検出され、 WO_3 と CoO は検出されなかった。C は工具のダイヤモンドが加工層に混ざったと推測できる。以上の結果から、今回の条件では電解により Co が Co^{2+} として溶出する反応が主に起き、酸化物が生成する前に除去加工ができていたことがわかる。以上の結果から、電解有りの条件で切削抵抗が低減できた原因は、Co の溶出により材料強度が低下したことであり確認できた。

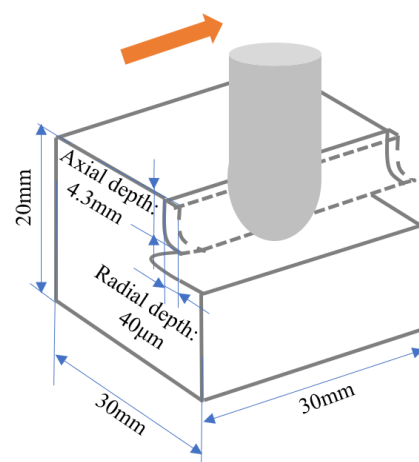


図5 加工試験の概略

5. 結論

電解現象を利用したミーリング加工方法を提案し、電解により起きる反応について調べた。その結果、電解の反応として、超合金の成分である Co をイオン化して溶出させる反応がはじめに起き、それに続いて、WC の酸化の反応が起きることがわかった。

6. 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。ここに記して深く感謝いたします。

7. 利用機器

SEM, EDS, XRD

8. 令和元年度研究業績

(原著論文)

- (1) 王思聰, 後藤昭弘, 中田篤史, 白井康介, 脇川祐介, 坂部晃紀, 陳俊達, 早川邦夫: 電解現象を利用した超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 -, 電気加工学会誌, Vol.53, No.135, (2020)

(学会発表)

- (1) 陳俊達, 王思聰, 坂部晃紀, 後藤昭弘: 電解現象を利用した超合金の高速ミーリング加工の研究, 型技術, Vol.34, No.8, (2019)
- (2) 王思聰, 後藤昭弘, 中田篤史, 脇川祐介, 白井康介, 早川邦夫: 電解現象を利用した超合金のミーリング加工の研究 -加工条件の加工面への影響と加工現象の調査-, 精密工学会秋季大会学術講演会講演論文集, (2019)
- (3) 陳俊達, 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合金のミーリング加工の研究 -加工条件の加工面への影響-, 電気加工学会全国大会 2019 講演論文集, (2019)
- (4) 陳俊達, 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合金のミーリング加工の研究 -電解条件の選定-, 精密工学会春季大会学術講演会講演論文集, (2020)

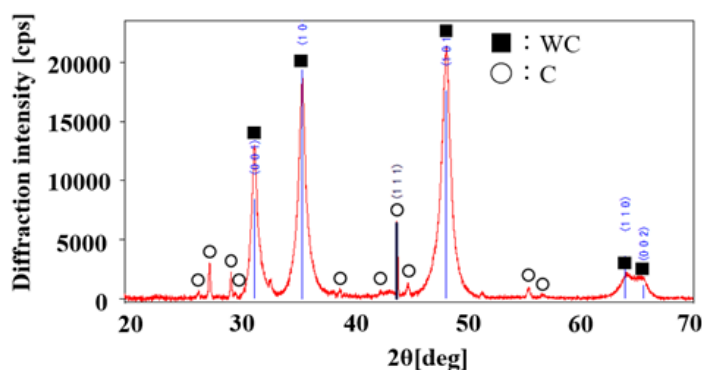


図6 加工層の分析結果 (X 線回折)

「燃焼合成による TiAl/Al₂O₃ 複合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

Ti-Al 系合金は高温環境下で優れた比強度を示すため、次世代の軽量耐熱材料として期待されている。Ti-Al 2 元系状態図において、Ti₃Al、TiAl、Ti₂Al₅、TiAl₂、TiAl₃ の 5 つの金属間化合物相が存在する。なかでも、Ti₃Al、TiAl、TiAl₃ 相は軽量耐熱材料として注目されている金属間化合物である。Ti₃Al と TiAl は実用化のために多くの研究が行われており、一部は実用化されている。Al₂O₃ を分散させた TiAl₃ 材料は従来材よりも高靱性であることを以前報告した。本研究では燃焼合成反応を利用して TiAl/Al₂O₃ 複合材料を作製し、その微細組織と機械的特性について検討を行った。

2. 実験方法

2.1 TiAl/Al₂O₃ 複合材料の作製

本実験では、純 Al 粉末と TiO₂ 粉末を用いた。メカニカルミリング（以下 MM）を用いて純 Al 粉末と TiO₂ 粉末の混合粉末を作製した。Ar 雰囲気中、純 Al と TiO₂ をモル比 7 : 3 の割合で SUJ2 製ボール 26 個とともに容器に封入した。得られた MM 粉末をグラファイト製のパンチとダイスに充填し、加圧とパルス通電加熱により焼結する放電プラズマ焼結装置（SPS）で焼結体を作製した。

2.2 TiAl/Al₂O₃ 複合材料の評価

MM 時間が 43.2ks、86.4ks、172.8ks、259.2ks の各焼結体は X 線回折装置（XRD）を使用して、構成分析を行った。また、走査型電子顕微鏡（SEM/EDS）を使用して焼結体の組織観察を行った。さらに、ビッカース硬さ試験機（HMV-G）を使用し、焼結体のビッカース硬さ試験を行った。ビッカース硬さ試験機によりできた圧痕の亀裂を JIS R 1607 の IF 法を使用し破壊靱性値を測定した。

3. 実験結果と考察

MM 時間 43.2ks~259.2ks の SPS 焼結体の XRD 結果を図 1 に示す。図 1 より、MM 時間 43.2~259.2ks の SPS 焼結体は TiAl と Al₂O₃、そしてわずかな Ti₃Al で構成されており、MM 時間の増加で変化は見られなかった。次に MM 時間 43.2ks~259.2ks で作製した TiAl/Al₂O₃ 複合材料の SEM 組織写真を図 2 に示す。EDS 結果より、白のコントラスト領域は TiAl 相であり、黒のコントラスト領域は Al₂O₃ 相であることが明らかとなった。MM 時間が 43.2ks、86.4ks、172.8ks、259.2ks の TiAl/Al₂O₃ 複合材料のビッカース硬さと破壊靱性値を図 3 に示す。TiAl/Al₂O₃ 複合材料のビッカース硬さは MM 時間の増加とともに上昇するが、破壊靱性値は MM 時間の増加とともに低下する。172.8ks の焼結体と比較すると、TiAl/Al₂O₃ 複合材料は従来材の Ti₃Al/Al₂O₃ 複合材料と同程度の破壊靱性特性を有するが、硬さでは劣ることが分かった。しかしながら、86.4ks 以下の MM 時間では、TiAl/Al₂O₃ 複合材料は優れた破壊靱性値を示す。TiAl/Al₂O₃ 複合材料は、TiAl₃/Al₂O₃ 複合材料よりもビッカース硬さ結果、破壊靱性値が高いことが明らかとなった。

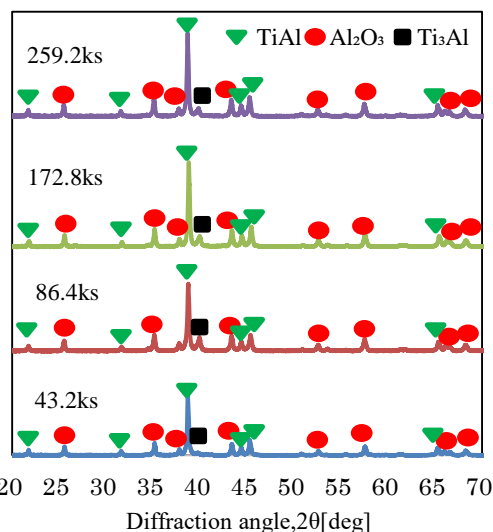


図1 TiAl/Al₂O₃ 複合材料の XRD 結果

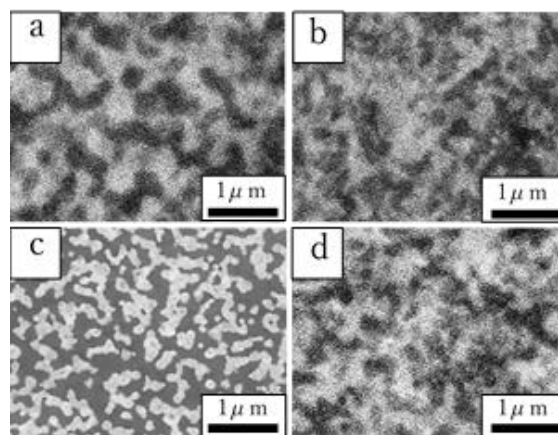


図2 MM 時間が 43.2ks(a)、86.4ks(b)、172.8ks(c)、259.2ks(d)の TiAl/Al₂O₃ 複合材料の組織写真

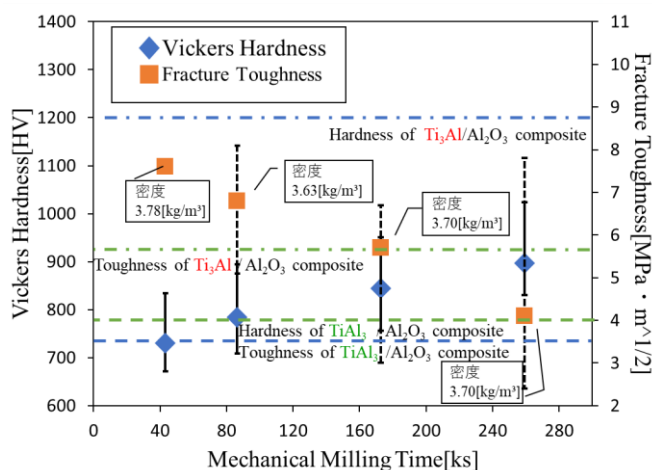


図3 43.2ks、86.4ks、172.8ks、259.2ks のピッカース硬さと破壊靱性値、密度の結果

4. 利用機器

SEM, XRD

5. 令和元年度研究業績

(学会発表)

- (1) 河原崎卓, 藤原弘: “燃焼合成反応を利用した TiAl/Al₂O₃ 複合材料の微細組織と機械的特性”, 日本鉄鋼協会第 178 回秋季講演大会, 学生ポスターセッション, 岡山大学 津島キャンパス, 2019 年 9 月 12 日.
- (2) 白水稜也, 藤原弘: “超硬/ハイス鋼複合調和組織材料の作製およびその微細組織と機械的特性”, 日本鉄鋼協会第 178 回秋季講演大会, 学生ポスターセッション, 岡山大学 津島キャンパス, 2019 年 9 月 12 日.
- (3) 手塚博貴, 藤原弘, 感本 広文: “ハイエントロピー合金調和組織材料の微細組織と衝撃特性”, 日本鉄鋼協会第 179 回春季講演大会, 東京工業大学 大岡山キャンパス, 2020 年 3 月 17~19 日.
- (4) 藤原弘, 白水稜也: “超硬/ハイス鋼複合調和組織材料の微細組織と摩耗特性”, 日本金属学会 2020 年春期第 166 回講演大会, 東京工業大学 大岡山キャンパス, 2020 年 3 月 17~19 日.

「窒素プラズマを用いた Al_2O_3 基板上への AlN 量子ナノドット形成」

氏名 小澤 哲夫 静岡理科大学 理工学部 電気電子工学科 教授

1. 概要

窒化物半導体 AlN は Si , GaAs 等の半導体に比べ、高バンドギャップ、高絶縁破壊電圧、 $1100[\text{cm}^2/\text{Vs}]$ の電子移動度など優れた特性を持ち、量子ドットレーザーや量子ドット光検出器など、様々な量子ドットデバイスへの応用が期待されている。そこで、本研究では窒素マイクロ波プラズマを用いて Al_2O_3 基板上に $50[\text{nm}]$ 以下の AlN のナノドットを作成することを最終目的とした。具体的には、成膜時間、成膜温度におけるナノドット径の依存性について検討を行った。試料の作成には、マイクロ波プラズマ CVD 装置を使用し、 $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 基板上に窒素プラズマを照射することで、酸素と窒素の置換反応から AlN ナノドットを形成した。試料は、 $500[\text{Pa}]$ 、窒素流入量 $100[\text{ccm}]$ 、窒素プラズマ照射時間 $15\sim 60[\text{min}]$ 、成膜温度 $492.2[^\circ\text{C}]\sim 656.8[^\circ\text{C}]$ の条件で作成した。作成した試料は、XRD, SPM を用いて分析した。

2. AlN ナノロッドの成長模様

図 1 に(a)成膜温度 $656.8[^\circ\text{C}]$ と (b)成膜温度 $514.6[^\circ\text{C}]$ で成膜した試料表面の SPM 像を示す。成膜温度を下げる事により、 AlN ナノドットが凝集し、径の大きなコーンが生成する傾向が見られた。

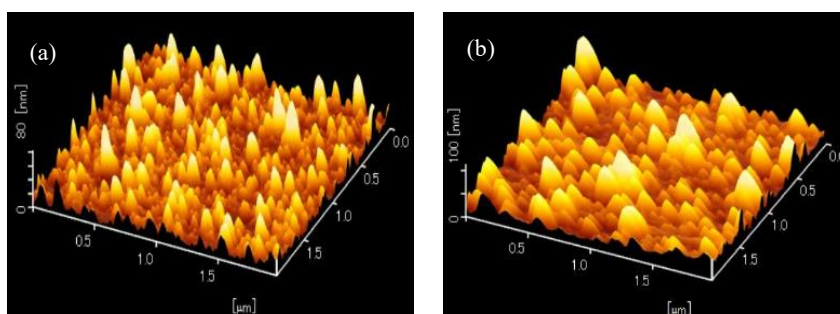


図 1 (a) 656.8°C および (b) 514.6°C で成膜した試料表面の SPM 像

3. AlN ナノロッド径と成膜温度の関係

図 2 に AlN ナノドット径と平均成膜温度の関係を示す。平均成膜温度が $550[^\circ\text{C}]$ 以上では、平均 AlN ナノドット径には変化が無く、 $40[\text{nm}]$ 程度の AlN ナノドット径が見られたが、平均成膜温度が $500[^\circ\text{C}]$ に低下すると、 $55[\text{nm}]$ 程度の大きな AlN ナノドット径が見られるようになった。凝集体となったナノドットの平均径は、成膜温度の変化に依存していることが示唆出来た。

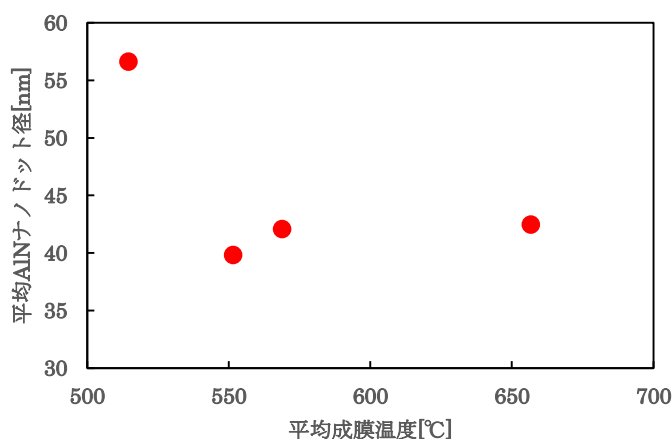


図 2 平均 AlN ナノドット径と平均成膜温度の関係

4. 謝辞

本研究は、文部科学省科学研究費 C の支援を受けて行われた。

5. 利用機器

XRD, SPM

「革新型電池用電極材料の合成・構造解析」

氏名 東城 友都 静岡理工科大学 理工学部 電気電子工学科 講師

1. 概要

現在、リチウムイオン電池 (LIB) は、電気自動車の主電源や再生可能エネルギーの電力調整用電源としての利活用が進められている。しかし、現行の LIB では、電池材料の高密度充填による高エネルギー密度化がほぼ限界を迎えており、LIB の性能を凌駕する革新型電池の開発が求められている。高エネルギー密度化を達成し得る革新型電池として、カルシウムイオン電池 (CIB) が注目されている。CIB の可動イオンには 2 価のイオンを用いるため、1 価のリチウムイオンに比して、2 倍の容量を得ることが理論上可能である。また、カルシウムイオンとリチウムイオンの標準水素電極電位が同程度であるため、高い電池電圧を取り出すことができる。CIB の高容量・高電圧という性能により、高エネルギー密度化が可能である。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、大径イオンを可逆的に収容・放出できる電極材料が限定される。そのため、CIB の実用化には、電極材料の開発が必要である。本研究室では、カルシウムイオンよりも大径であるカリウムイオンを収容可能な結晶構造に着目し、正極・負極材料の合成、構造解析、電池性能評価を行なった。

2. 正極材料の合成・構造解析

過マンガン酸カリウム原料を 300°C 以上で加熱することで熱分解を生じ、カリウムイオンを収容可能なカリウムリッチ相とカリウムプア相の混相が得られる。後者は、熱化学的に安定な結晶構造を有し、多くの有機・無機溶媒に不溶であるため、カリウムプア相の結晶構造のみを取り出し、CIB 正極材料としての機能を評価した。カリウムリッチ相は、ヤーンテラー効果により、マンガン原子と酸素原子で構成される多面体に電子構造的な歪みが生じるため、水に可溶性を有する。一方、カリウムプア相は、マンガン原子と酸素原子から正八面体が形成され、電子構造として安定であるため、水に不溶である。そこで、過マンガン酸カリウム原料を加熱分解後、蒸留水で洗浄することで、カリウムリッチ相の除去を行なった。図 1 左に示す通り、原料を加熱した直後は、カリウムリッチ・プア相の混相が見られたが、蒸留水で洗浄することで、カリウムプア相のみが残ることが確認された。SEM 像観察より、原料は粒子表面がフラットであったが、加熱・洗浄によるカリウムリッチ相の排出により、図 1 右に示す通り、粒子表面に凹凸が形成された。この構造体は、粒径調整が必要ではあるが、CIB 正極材料として機能することを確認している。

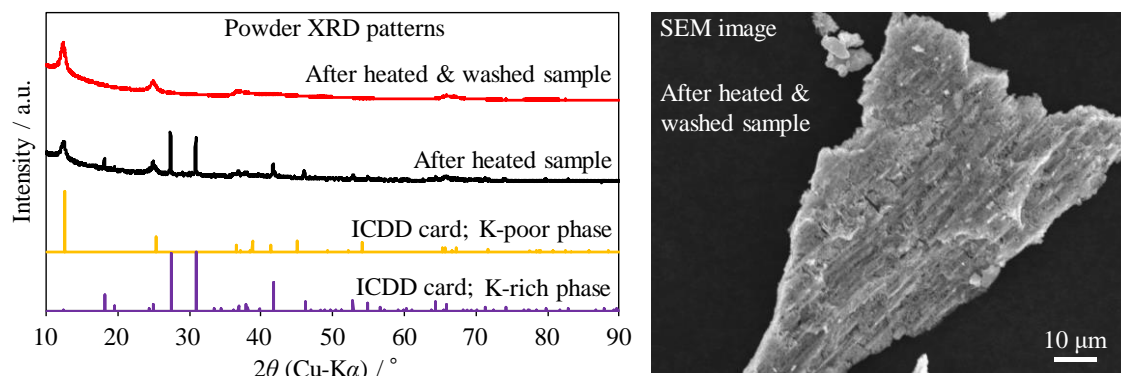


図 1 正極材料の構造解析 (左 ; XRD パターン, 右 ; SEM 像)

3. 負極材料の合成・構造解析

ブロンズ型酸化チタンは、結晶構造内にカルシウムイオンを収容可能な細孔を有しており、化粧品等に使用されるアナターゼ型酸化チタンから合成可能である。固相法からブロンズ型酸化チタンを合成する場合、前駆体としてチタン酸カリウムを合成する必要がある。今回、ナノサイズのアナターゼ型酸化チタンを合成した後、炭酸カリウムと混合・焼成することでチタン酸カリウムを合成した。この際、焼成温度の変更を行い、1次粒子がアナターゼ型酸化チタン由来の球状を維持する条件を選定した。図2左に示す通り、いずれも $K_2(Ti_8O_{17})$ の結晶相が形成され、780°Cでは、 $K_2Ti_4O_9$ の結晶相も生成された。XRDパターン解析において、 $K_2(Ti_8O_{17})$ 単相であった試料のSEM像は、図2右(700°C)に示すように、アナターゼ型酸化チタン由来の球状であったが、 $K_2Ti_4O_9$ の結晶相の混在が確認された試料のSEM像は、図2右(780°C)に示すように、ウィスカー状となった。加熱温度による形状の違いは、フラックス反応の塩基性度の違いで説明付けできる。今回、200面,020面,002面の面間隔が最も広く、カルシウムイオンの伝導経路を有するウィスカー状粒子でのみCIB負極材料として機能することが確認できた。

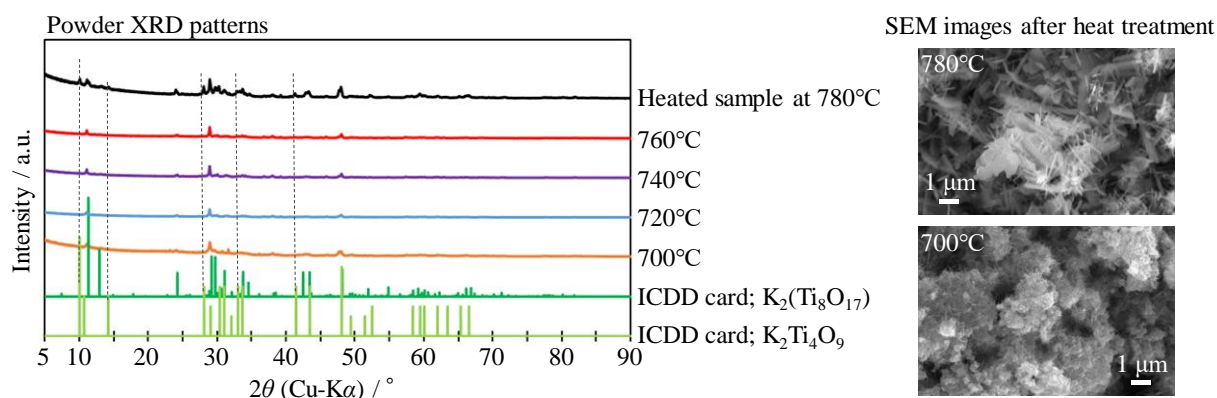


図2 負極材料の構造解析 (左 ; XRD パターン, 右 ; SEM 像)

4. 謝辞

本研究を遂行するにあたり、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様、脇川様、有本様に深く感謝致します。

5. 利用機器

XRD, SEM

6. 令和元年度研究業績

- (1) T. Tojo (Invited). "Development of Anode Material for High Performance Lithium Ion Batteries Using Nanospacing in Carbon Nanotubes" *Adsorption* 33 (4), in press (2020).
- (2) 鈴木建匡, 横田直人, 村松拓海, 東城友都. "Bronze 型 TiO_2 結晶構造内への Mg^{2+} 挿入反応過程の理論的検討" 電気化学会第 87 回大会, 2020/3/18.
- (3) A. Idei and T. Tojo. "Synthesis and Electrochemical Characterization of Birnessite MnO_2 Electrode for Calcium Ion Batteries" The 12th International Symposium on Atomic Level Characterization for New Materials and Devices '19, 2019/10/22.

国際シンポジウムにて, 他 3 件発表

「永久磁石材料の保磁力発現機構と ThMn_{12} 型構造磁石材料の研究」

氏名 小林 久理眞 静岡理工科大学 理工学部 物質生命科学科 教授

1. 概要

本年度は、年度を通して4年次卒研究生4名、修士課程2年次学生1名が在学し、9月までは研究員（総合技術研究所）3名が本研究室に在籍した。10月以降も研究員1名（同研究所及び東北大学社会人博士課程在学）は引き続き在籍した。研究テーマとしては、2014年以來の ThMn_{12} 型構造磁石材料の研究以外に、Nd-Fe-B系磁石材料の磁気余効現象と、本グループ独自の Step 法解析を用いた ThMn_{12} 型構造磁石材料の保磁力発現機構の解析も行った。なお、東北大学社会人博士課程在学であった久野智子研究員は、年度末（2020年3月）に博士（工学）の学位を同大学から授与される。

2. 「研究トピックス1」

ThMn_{12} 型構造磁石材料の研究では、粉末冶金学的手法で調製する試料の研究に続き、超急冷法によるアモルファス合金粉末の熱処理による結晶化で、熱処理当初に出現する1-9相と、より高温熱処理で出現する1-12相の混合状態で保磁力が発現することを見出した。その結果、粉末冶金学的手法では2 kOe程度に留まっていた保磁力が大きく増加し、5 kOeを上回る値を示した。また、同粉体を放電プラズマ焼結法（SPS）で焼結すると、保磁力は保ったまま試料の高密度化が可能となり、 $(\text{BH})_{\text{max}}$ 値で5 MGOe程度の磁気特性が発現した。

3. （「研究トピックス2」）

Nd-Fe-B系磁石材料の磁気余効現象と、本グループ独自の Step 法解析を用いた ThMn_{12} 型構造磁石材料の保磁力発現機構の解析に関しては、特に、後者のテーマで、1-9相と1-12相の混相状態試料までは、磁氣的に単磁区粒子的であったものが、1-12相主体になると、磁区構造が顕著となり、磁壁運動が発現し、それが保磁力低下の主因となることが判明した。

4. 謝辞

本報告の研究の一部は、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）の未来開発研究プロジェクト次世代自動車向け高効率モータ用磁性材料技術開発（Mag-HEM）で行われたもので、その研究助成に対し深謝する。また、トヨタ自動車（株）、大同特殊鋼（株）、信越化学工業（株）との共同研究では、いろいろな面で、ご助力、ご協力いただき、各社に深く感謝する。

5. 利用機器

XRD, VSM, MFM, SEM, EPMA

6. 令和元年度研究業績

(原著論文)

- (1) T. Kuno, S. Suzuki, K. Urushibata, K. Kobayashi, and S. Sugimoto, “Coercivity of pulverized ThMn₁₂ compounds with a limited amount of α -(Fe,Co) phase”, *Mater. Trans.*, Vol. 60, No. 8, pp.1697-1706 (2019), doi.org/10.2320/matertrans. M2019038.
- (2) J. Fujisaki, A. Furuya, H. Shitara, Y. Uehara, K. Kobayashi, Y. Hayashi, and K. Ozaki, “Demagnetization correction method by using inverse analysis considering demagnetizing field distribution”, *IEEE Trans. mag.*, (2019) accepted 3rd Decem. 2019.
- (3) T. Kuno, S. Suzuki, K. Urushibata, K. Kobayashi, and S. Sugimoto, “Experimental determination of the saturation polarization and the anisotropy field on ThMn₁₂-type magnets using the LAFS method”, *J. Magn. Magn. Mater.*, 498 (2019) 116114, doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.166114.
- (4) T. Kuno, T. Yamamoto, K. Urushibata, K. Kobayashi and S. Sugimoto, “Preparation of high-coercivity magnetic powder via heat treatment of a rapidly quenched amorphous starting compound with a ThMn₁₂ structure”, *Mater. Trans.*, (2019). accepted 20th Jan. 2020.

(学会発表)

- (1) 山本宜秀、久野智子、漆畑貴美子、小林久理眞、「Sm系 ThMn₁₂型構造磁石の超急冷粉体の熱処理により発現した保磁力と出現相の関係」、MAG-19-210、マグネティックス研究会資料((社)電気学会)、pp.5-10 (2019/12/24)。
- (2) 小林久理眞、久野智子、漆畑貴美子、鈴木俊治、山本宜秀、「ThMn₁₂型構造磁石研究の最近の進展 –同磁石の保磁力発現機構の考察–」、MAG-19-211、マグネティックス研究会資料((社)電気学会)、pp.11-16 (2019/12/24)。
- (3) T. Kuno, K. Urushibata, K. Kobayashi, S. Sugimoto, “Preparation of High Coercive Powder of ThMn₁₂ Type Structure from the Rapid-quenched Starting Alloys”, ICMAT 2019, Nanyang Technological University, Singapore.
- (4) K. Kobayashi, S. Hiraguchi, “High temperature stability of new magnet material having ThMn₁₂ structure”, ICMAT 2019, Nanyang Technological University, Singapore.

「顕微メスバウア分光による破壊金型の観察」

小林 正	静岡理科大学大学院材料科学専攻	大学院生
藤原 弘	静岡理科大学 理工学部 機械工学科	教授
後藤 昭弘	静岡理科大学 理工学部 機械工学科	教授
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

近年、高エネルギーX線を利用したCTイメージング技術は金型破壊後の組織観察が可能になっているが、生産現場で運転中金型の破壊過程をその場でモニターするスマート金型システムに組み込む事はできない。一方、最近開発されたメスバウア分光のイメージング技術は、金属材料の局所構造変化に敏感で大気中で金型破壊の初期過程を反射配置で直接モニターするための計測技術として大きな可能性を有している。すなわち、14.4keVメスバウア γ 線が金型材料に無反跳共鳴吸収（メスバウア効果）された後に放出される6keV特性X線を計測することで、図1に示すような反射配置でのスペクトルや特定のスペクトル成分の画像イメージ測定が大気中で可能になる。

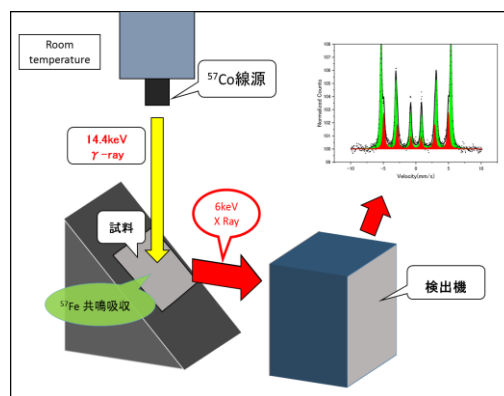


図1 再放出6keV-X線による大気中メスバウアスペクトル測定の設定図

2. 実験

金型使用前後、冷間鍛造金型表面の6keVメスバウア・スペクトルを、鉛コリメータで約5mm Φ に計測領域を制限し、室温・大気中で測定した。さらに顕微メスバウア分光装置を利用して、14.4keV- γ 線を250 μ m Φ まで破壊金型側面に集光し、8mm \times 8mmの範囲でマルテンサイトおよびオーステナイト相のスペクトル成分に共鳴条件を合わせて、放射6keV-X線の強度分布をマッピング測定（80 \times 80点）した。

3. 結果

図2は大気中・室温で測定した金型試料の反射メスバウア・スペクトルを示す：(a)が金型破断面、(b)、(c)が破断金型側面のスペクトルである。金型使用前のスペクトル（非表示）は強磁性マルテンサイト相

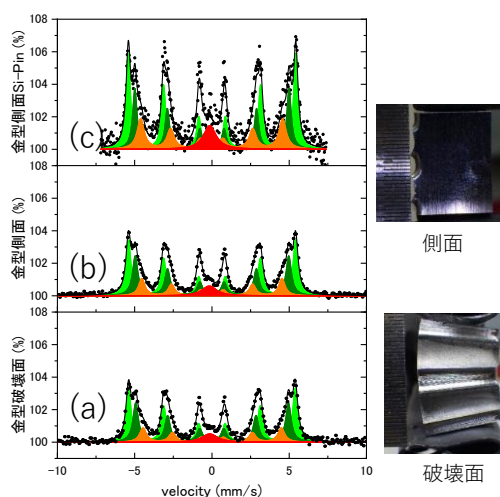


図2 破壊金型表面に出現したオーステナイト相のメスバウア・スペクトル成分（赤色）

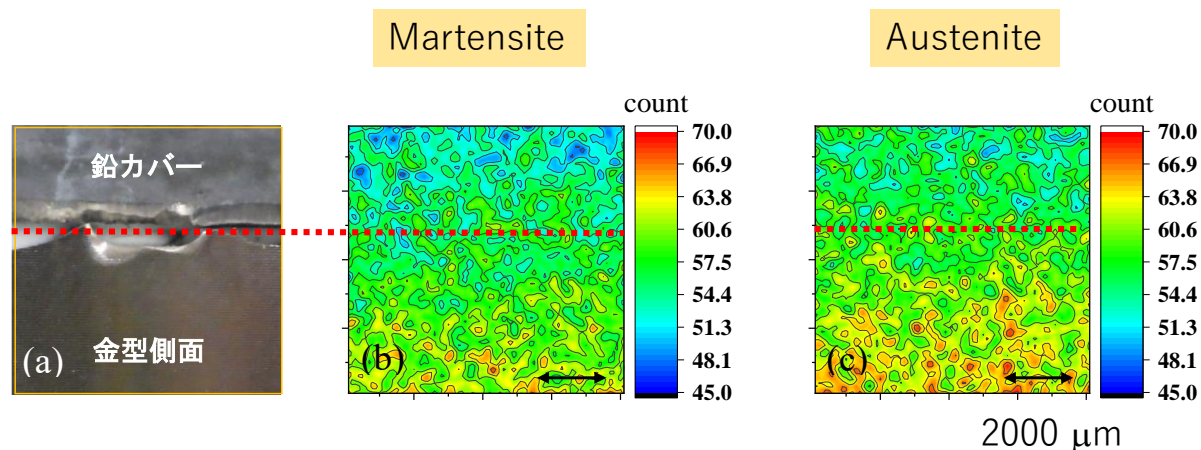


図3 破断金型側面のマルテンサイト相とオーステナイト相の強度分布

のみが観察され、異なる添加元素の影響の有無により3種類の成分で解析される。一方、破壊面で観察されたスペクトル(b), (c)は強磁性マルテンサイト成分に加えて、常磁性のオーステナイト成分（赤色）が観察される。図2(c)のスペクトルはマッピング直前に金型側面で得られたスペクトルである。スペクトル成分の面積強度からマルテンサイト相とオーステナイト相の比率は約10:1である。

図3(a)の写真範囲8mm×8mmをマルテンサイト相（bcc-Fe成分の2-5peak）とオーステナイト相に共鳴条件を合わせてマッピングした結果が図3(b), (c)である。破断面（赤点線）近傍ではマルテンサイト相およびオーステナイト相の強度が減少する。これらの変化は破断面近傍の残留応力分布に関連していると考えられるが、詳細は現在検討中である。マッピング測定は現在尚継続中である。

4. まとめ

金型試料表面から深さ数10μmの反射メスバウア・スペクトルとマッピング測定を大気中で行った。破壊した金型表面ではマルテンサイト相に加えて初めてオーステナイト相の存在が明らかになった。今後、系統的に画像計測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。

【謝辞】 顕微メスバウア分光装置によるマッピング測定では、先端機器分析センターの早川一生、脇川祐介両氏にサポートいただきました。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。

【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科大学で製作）

「けい酸塩系表面含浸材におけるけい酸ナトリウムのモル比が生成する C-S-H ゲルの構造に与える影響」

氏名 山崎 誠志 静岡理科大学 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。

2. 研究内容

モル比の異なるけい酸ナトリウムにモルタルを含浸・養生後に、表面に生成したゲルを採集した。それぞれのゲルについて、 ^{29}Si MAS NMR 測定を行った結果を図 1 に示す。けい酸ナトリウムのモル比が高いと、 Q^4 成分が多くなることがわかった。 Q^4 成分は、中心 SiO_4 四面体に対して SiO_4 四面体が 4 配位した構造であり、シリカゲル様のゲルであると考えられる。一方、 Q^3 成分は、中心 SiO_4 四面体に SiO_4 四面体が 3 配位した構造であり、トバモライト様の構造を持つと考えられる。これらのゲルの構造を検討するため、XRD 測定を行った。得られた XRD パターンを図 2 に示す。XRD パターンのゲル成分を表すハローピークを解析した結果、モル比が高いとシリカゲルが、低いとトバモライト様の C-S-H ゲルが生成していることがわかった。これは、NMR の結果を支持する結果となり、けい酸ナトリウムのモル比が、C-S-H ゲルの構造に影響することが明らかになった。

3. 利用機器

XRD, NMR

4. 令和元年度研究業績

(原著論文)

- (1) 山崎誠志, 西野英哉, 黒岩大地, 大嶋俊一, けい酸塩系表面含浸材におけるけい酸ナトリウムのモル比が生成する C-S-H ゲルの構造に与える影響, コンクリート工学年次論文集, 41, 1583-1588 (2019).

(学会発表)

- (1) 山崎誠志, 西野英哉, 黒岩大地, 大嶋俊一, けい酸塩系表面含浸材におけるけい酸ナトリウムのモル比が生成する C-S-H ゲルの構造に与える影響, コンクリート工学年次大会, 札幌, 2019 年 5 月.

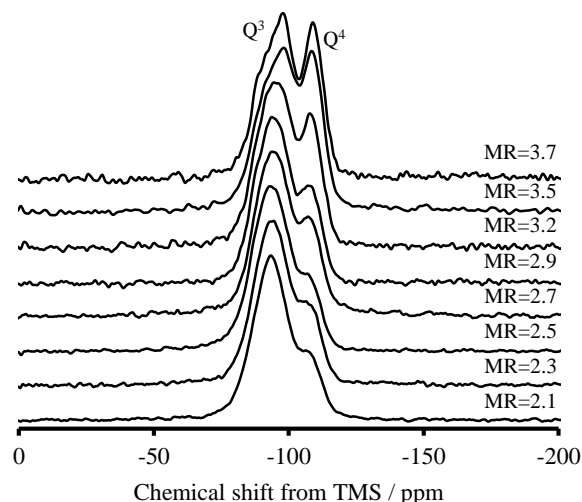


図 1 モル比の異なるけい酸ナトリウムから生成した反応生成物の ^{29}Si MAS NMR スペクトル

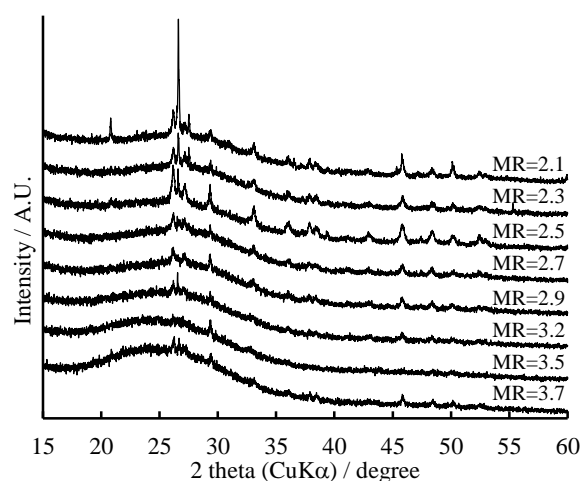


図 2 モル比の異なるけい酸ナトリウムから生成した反応生成物の XRD パターン

「富士山頂および山麓における雲粒中の硫酸イオン定量」

氏名 南齋 勉 静岡理科大学 理工学部 物質生命科学科 准教授

1. 概要

一般的に、雨や霧などの湿性沈着物中の化学組成の分析を行う際、採取装置に回収したサンプルに対して行われるため、これらの成分は時間・空間的に平均化される。雨雲は単一の気塊ではなく、移流過程において凝結核となるエアロゾルやガス成分、水蒸気の複雑な沈着過程を経て形成されるため、従来の採取法では、雨水が持つ詳細情報は失われている。このことから、雲や霧中での大気汚染物質の沈着過程や、雨や雲中における化学反応の解明には、時間空間分解能に優れた採取分析手法が重要である。

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⁾、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。われわれはゲル薄膜に含まれる溶質と雨中の溶存イオン成分による結晶生成を利用することで、一滴の雨滴の成分を簡便に定量する手法の確立を目指してきた²⁾。未だ改善の余地はあるが、本手法の検出感度と分析精度は、実環境試料に耐えうるレベルに到達してきたので、本研究では、上記の新手法を用いた初の実環境試料のフィールド測定として、富士山山頂と富士山麓において雲粒のサンプリングをそれぞれ行なったので、その結果について報告する。

2. 「富士山測候所における集中サンプリングと雲粒から生成した結晶の成分組成分析」

採取キットは以下の手順に従って作製した。5 mM の塩化バリウム水溶液に 5wt% となるようにゼラチンを加え、加温しながら 3 時間攪拌させた。この溶液を内径 33 mm のポリスチレンシャーレに塗布し、減圧条件のデシケーター内で 2 日間静置し、その後はアルミジップロック内に入れて保存した。

富士山頂における採取は以下のとおり行なった。測候所建屋の西側に設置された早稲田大学大河内グループのハイボリュウムエアサンプラーのアルミ脚部分に、図 1a に示すように垂直方向に樹脂製パッドを据え付け、その上に採取キットを貼付させた。2019 年 7 月 23 日 12 時から翌 24 日の 8 時まで 1 時間ごとに採取を行なった。

富士山 5 合目の太郎坊大気観測サイトにおけるドローンサンプリングは以下のとおり行なった。小型マルチコプター Phantom4 (グリーンブルー社) 上に図 1b のように採取キットを貼付し、7 月 25 日 9 時から 17 時まで高度 1440 m への計 5 回のフライト (flight time: 10-15 min) を行なった。採取後、アルミジップロックに収納し、研究室にてデジタルマイクロスコープ (KEYENCE VHX-7000) で撮影し、画像処理ソフトを用いて、液滴粒径と、生成した結晶ピクセル数を計測し、それぞれの分布について検討した。



図 1 サンプリングキットの設置状況 (a 富士山頂, b ドローン)

採取後の採取キットを目視観察したところ、雲滴の採取痕は確認されたものの、非常に微小であることから結晶生成の確認はできなかった。デジタルスコープによる観察の結果、液滴痕が確認され、その液滴径は 5-60 μm の範囲で 20-30 μm にピークを持っていた (図 2)。この粒径分布は、これまでに報告されている雲粒の粒径分布³⁾とおおよそ一致していた。また、結晶生成については、いずれの採取キッ

トにおいても確認できず、本採取キットでの硫酸イオン濃度の検出下限である $134 \mu\text{M}$ を下回る濃度であったことが分かった。

次に、ドローン採取した状況について、1回目（7月25日9時）において最も顕著な雲滴痕が確認され、2回目（同9時45分）と3回目（同10時15分）においても、雲滴数は減少したものの雲滴痕が確認された。4回目（同11時）と5回目（同16時45分）の採取からは、雲滴はほとんど確認されなかった。これらの結果は、地上から見た雲の状況と良く一致していた。2回目以降のフライトにおいて採取された雲滴の粒径分布は数十 μm の範囲であり、富士山山頂で直接採取した粒径分布と似ていた。しかし、1回目の採取において、 $100 \mu\text{m}$ を超える大きな粒径の雲粒が多く観測され、 $100\text{--}120 \mu\text{m}$ にピークが見られた。デジタルマイクロスコープにより、1回目のフライトの結果からは結晶生成も確認できた。図3にキット上に生成した硫酸バリウムの結晶の一例を示す。いずれの試料についても、SEM-EDSによる成分分析の結果、生成した結晶成分は反応生成物である硫酸バリウムであることが分かった。検量線の範疇を下回っているため、定量には至っていないが、検出下限に近い硫酸イオンを含む雲滴であることが示された。また、近接して採取された雲滴の硫酸イオン濃度が異なることが分かる。結晶ピクセル数の分布から、同じ雲内において濃度の異なる雲粒の存在が確認された。

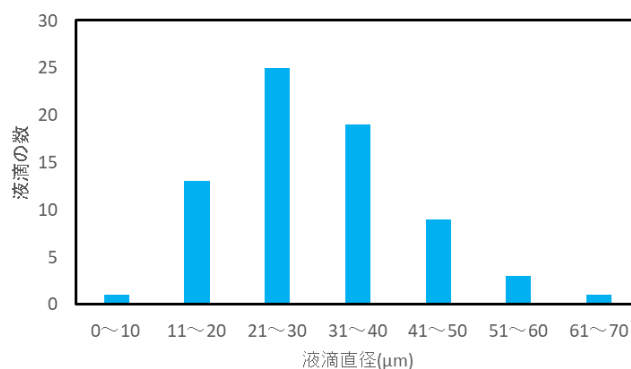


図2 富士山頂において採取された雲滴の粒径分布

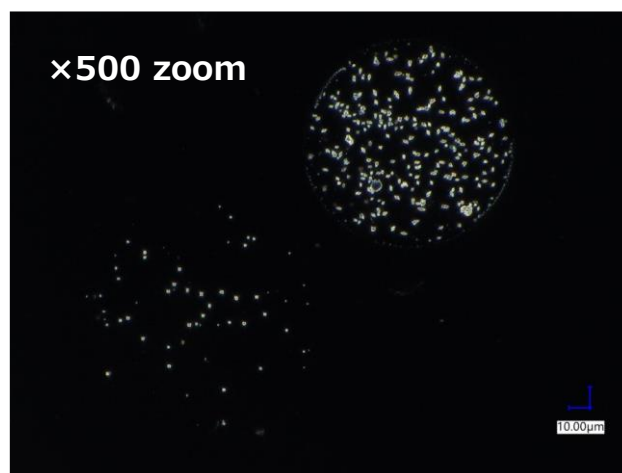


図3 ドローン採取された雲滴による硫酸バリウム結晶生成

- 1) M. Kasahara, S. Akashi, C.-J. Ma, and S. Tohno, *Atmos. Res.*, 2003, 65, 251.
- 2) N. Tomikawa, B. Nanzai, and M. Igawa, *Anal. Sci.*, 2011, 27, 861.
- 3) N. L. Miles, J. Verlinde, and E. E. Clothiaux, *J. Atmos. Sci.*, 2000, 57, 295.

3. 謝辞

本研究の一部は、静岡理科大学 提案型研究プロジェクトBの援助のもと、早稲田大学 大河内博教授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

SEM

5. 令和元年度研究業績

(原著論文)

- (1) B. Nanzai, Y. Goto, Y. Ishida, M. Igawa, "Quantitative Analytical Method for Single Rain Droplets via Crystal Formation in Photocrosslinking Polymer Gel", *Anal. Sci.* 2019, 35, 1263-1267.

「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。今年度は、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、3-ペンテン-1-オールの合成反応、含フッ素液晶物質の効率的合成、小員環の開裂を利用した新規反応の開発研究を行った。

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

$\text{NaOCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を用いた環境調和型酸化反応として、*trans* 選択的なグリコール開裂反応を見出すことに成功した (論文 1, 学会 3)。従来のグリコール開裂試薬は全て *cis* 選択的であり、*trans* 選択的な反応は全く知られていなかったため、本反応は極めてユニークで、有機合成化学上有用である。また、 $\text{NaOCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を用いた α -ヒドロキシケトンや 1,2-ジアミンの効率的開裂反応も開発することができた (学会 1,3,4)。また、含フッ素スルフィドのスルホンへの酸化反応も開発することに成功した。

3. 「3-ペンテン-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や 2-(ブロモメチル) テトラヒドロフランに対して、テトラヒドロフラン中、室温で金属リチウムを反応させると、3-ペンテン-1-オールが高収率で合成できることを見出した。本法は反応条件が緩和で、使用する化合物も安価で入手可能なため、工業的大量合成法にも適用可能である。

4. 「含フッ素液晶物質 2-fluoro-4,4'-dipropylbicyclohexyl の効率的合成」

2-Fluoro-4,4'-dipropylbicyclohexyl は、我々によって合成された化合物で、優れた液晶特性を示すことが見出されていた。しかしながらその合成法では収率が悪く、この化合物を大量に合成するには不向きであった。特に前駆体である eq.-アルコール体を、ケトン体から還元する段階の選択性が悪かった。今回、この段階の還元剤として金属ナトリウムとイソプロパノールを用いることにより、ほぼ定量的に目的の eq.-アルコール体を合成することに成功した。これによって 2-fluoro-4,4'-dipropylbicyclohexyl を効率的に合成する方法が確立できた。

5. 「小員環の開裂を利用した新規反応の開発」

シクロプロピルシリルエーテルに対して、diethylaminosulfur trifluoride (DAST) をアセトニトリル中で反応させると、環開裂アセトアミド化反応がおこり、アリルアセトアミド体が収率良く得られるという新反応を見出すことに成功した (学会 2,5)。

6. 利用機器

NMR, FTIR, GCMS

7. 令和元年度研究業績

(原著論文)

- (1) M. Kirihara, R. Osugi, K. Saito, K. Adachi, K. Yamazaki, R. Matsushima, Y. Kimura, "Sodium Hypochlorite Pentahydrate as a Reagent for the Cleavage of *trans*-Cyclic Glycols" *J. Org. Chem.* 2019, 84, 8330-8336.
- (2) 桐原正之、岡田倫英、浅輪智丈、杉山幸宏、木村芳一、"次亜塩素酸ナトリウム 5 水和物 (NaOCl·5H₂O) 結晶を用いる有機合成反応" *有機合成化学協会誌*, 2020, 78, 11-27.

(学会発表)

- (1) 齋藤克哉、大杉梨栄、桐原正之、"次亜塩素酸ナトリウム五水和物による炭素-炭素結合切断反応" 日本薬学会第 139 年会、3/21/2019、幕張（千葉）
- (2) 仲倉佳那、吉川葉、桐原正之、"シクロプロパン化合物の環開裂アミド化反応" 日本薬学会第 139 年会、3/21/2019、幕張（千葉）
- (3) 桐原正之、滝澤忍、足立滉太、齋藤克哉、鈴木勝也、仲倉佳那、"次亜塩素酸ナトリウム五水和物による酸化反応を活用した機能性化合物の効率的合成" 第 9 回 物質・デバイス領域共同研究拠点活動報告会、7/1,2/2019、吹田（大阪）
- (4) 齋藤克哉、中村里帆、坂本侑吾、足立滉太、桐原正之、"次亜塩素酸ナトリウム 5 水和物を用いた結合切断反応" 第 45 回反応と合成の進歩シンポジウム、10/28/2019、倉敷（岡山）
- (5) 仲倉佳那、鈴木康紘、松本裕貴、吉川葉、桐原正之、"脱酸素的フッ素化剤を用いた新しい有機合成反応の開発" 第 45 回反応と合成の進歩シンポジウム、10/28/2019、倉敷（岡山）

「静岡県伊豆半島に生育するジャゴケの化学成分分析と化学系統分類」

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

蘚苔類は、蘚類 (14,000 種)、苔類 (6,000 種) およびツノゴケ類 (300 種) の網からなり、陸上環境に適応した様々な形態と習性を有している。蘚苔類は中国の一部地域において、伝統的な生薬として利用されてきたという報告はあるものの、世界的に見るとその利用は一般的ではない。つまり、我々の食生活に直接関係がなかったこと、小個体のため種の同定が難しかったこと、さらに、純粋な試料を十分に入手することが困難であったことなどから、その化学成分研究は遅れていた。このような状況において、苔類の油体に着眼し、その化学成分研究を世界的に広めたパイオニアが徳島文理大学生薬研究所所長の浅川義範教授である。氏の研究グループは、世界各地で採集した 500 種以上の苔類に対し成分分析を行い、数多くの新規化合物を単離・構造決定してきた。苔類は一般的に、昆虫やカタツムリなどの食害が少ないが、これは苔類が生産する強い辛味・苦味成分による。よって、苔類はさまざまな殺虫、抗菌、抗カビなどの生物活性物質を含有することで、細菌・カビ類から昆虫に至るまでの多くの捕食者に対し、化学物質を用いた防御機構を有していると考えられる。そこで本研究では、静岡県伊豆半島で採集したジャゴケ (*Conocephalum conicum*) を標的とし、ケミカルマーカーとして役立つ二次代謝産物の探索と、そのダニ忌避活性試験を実施した。

2. 「ジャゴケの化学成分分析と化学系統分類」

2019 年 4 月から 7 月にかけて、静岡県伊豆半島の山間地域において、蘚苔類の分布調査を行った。その結果、松崎町の遊歩道沿いには多くのジャゴケ (*Conocephalum conicum*) が生育していることが判明した。そこで、7 月 27 日に、静岡県松崎町の岩路遊歩道でジャゴケを収集した。このとき、手袋を着用し、ハサミを用いて手作業で採取した。サンプルは、湿気を維持しつつ、空気を交換するために 1 時間ごとに水を噴霧しながらジップロックバッグに保管した。

サンプルを 500 mL のメタノールに浸透し、25°C、暗所で 3 日間静置し、抽出を行った。この抽出液をロータリーエバポレーターによる減圧により、乾固した。その後、メタノール抽出物を 500 mL の水に懸濁させた後、酢酸エチルで 750 mL ずつ 3 回の二層分配を行った。そして、ロータリーエバポレーターによる減圧下で酢酸エチル層の乾固を行い、酢酸エチル画分を得た。その全量を、シリカゲルオープンカラムクロマトグラフィー (60g、2.3 cm i.d×33.5 cm) に供し、ヘキサン/酢酸エチル混合溶媒系 (9:1、8:2、7:3、5:5、0:10) で 150 mL ずつステップワイズ溶出を行い、5 画分 (Fr. 1-5) に分画した。各溶出液をエバポレーターにて減圧濃縮し、重量を測定後、冷暗所にて保存した。

その後、各画分を ¹H NMR プロファイリングに供し、二次代謝産物の存在が確認された Fr. 3 に対して、分取用 TLC を用いて単離・精製をすることで化合物 **1** を 7.8 mg 得た。NMR 分析から得られたスペクトルデータの解析と先行文献との比較から、化合物 **1** は以前にジャゴケから報告がされていた bornyl ferulate (**3**) であることが判明した。これまでに国内のジャゴケに関して、3 種のケモタイプが報告されている。タイプ I は、(-)-sabinene (**1**) を主成分として生産するもの、タイプ II は、(+)-bornyl acetate (**2**) やその類縁体のエステルである bornyl ferulate (**3**) を含有するもの、そして、タイプ III としては、(E)-

methyl cinnamate (4) を産生するものである。以上の知見から、本採集地であった伊豆半島松崎町に分布するジャゴケの優占種はケモタイプ II であることが示唆された。化合物 1-4 の構造を下図に示す。

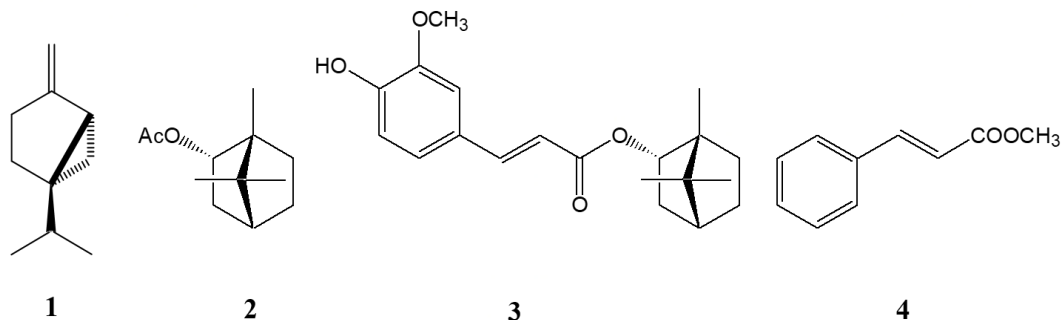


図. 化合物 1-4 の構造

3. 「コナヒョウヒダニ忌避活性試験」

昨今、喘息、アナフィラキシーショックなどの健康被害と食害を引き起こす「ダニ類」に対する忌避剤の開発は、世界中の食品・農業現場で喫緊の課題となっている。そこで、地域創生の一環として、伊豆半島の天然林に生息するジャゴケが生産する二次代謝産物について、コナヒョウヒダニに対する忌避活性を評価した。まず、滅菌シャーレの中心部から半径 1 cm と 3 cm に円を描いた。次に、コナヒョウヒダニの生育が認められる培地を 0.05 g 静置した。そして、培地の中心にペーパーディスクを置いた。パスツールピペットを用いて、測定試料をペーパーディスクに滴下した。光学顕微鏡を用いて、半径 3 cm 以上のところに移動したダニの頭数を 5 分ごとに観察し、30 分まで測定した。なお、ポジティブコントロールとして 10 % のリモネンを、ネガティブコントロールとして 99.5 % のエタノール溶液を使用した。しかし、ジャゴケの抽出物において、数匹のダニが半径 3 cm 以上に移動したが、その活性は非常に弱いものであった。今後、県内に自生する他の苔類由来二次代謝産物について実験を継続する。

4. 謝辞

本研究は、「静岡理工科大学研究プロジェクト (A)」の助成により実施されました。また、本学の宮地竜郎教授、小土橋陽平講師との共同研究として行われました。実験に協力して頂いた学部 4 年生の橘田拓弥氏および渥美大志氏の両名に謝意を表します。

5. 利用機器

NMR

6. 令和元年度研究業績

(原著論文)

- (1) T. Kamada, M.L. Johanis, S.Y. Ng, C.S. Phan, M. Suleiman, C.S. Vairappan (2020) "A new *epi-neoverrucosane*-type diterpenoid from the liverwort *Pleurozia subinflata* in Borneo." *Natural Products and Bioprospecting* (Springer), Epub ahead of print.

「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) 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系材料の機能化

ヒドロキシル基を含有する高分子は、合成および天然を問わず数多く存在する。例えば、ポリビニルアルコール(PVA)は世界で年間500万トン生産される水溶性高分子である。またエチレン-ビニルアルコール共重合体(EVOH)においては、世界にて年間12.5万トン合成され、その65%以上を我が国が占める。両者とも重要な高分子材料として、今後も基礎研究および実用化の両面より注目が期待される。PVAやEVOHの応用分野を拡張する為に、機能性の付与が試みられているが、機能化には多段階の合成プロセスや特殊な装置および技術が必要であり、コストがかかる。そこでPVAを簡便に機能化する為、ジオール基



図1. 機能性 PVA フィルム

と可逆的に共有結合を結ぶ事ができるベンゾオキサボロール基に着目し、高分子の設計・合成を行った。ベンゾオキサボロール基含有高分子は、共重合により温度応答性やpH応答性などの機能を選択でき、PVAと混合するのみで、その機能性がPVAに付与される。

合成した共重合体をそれぞれPVAと混合し、機能性PVAフィルムを調製した(図1)。全ての複合フィルムにおいて、共重合体に起因する官能基(C=O)がフーリエ変換赤外分光光度計(FT-IR)により観測された。また、フィルムを示差走査熱量計(DSC)により評価した。複合フィルムはPVAフィルムと比較して溶解温度(T_m)およびエンタルピーの絶対値(ΔH)が減少した。これは、複合化によりPVAの結晶性が減少したことに起因する。さらに、複合フィルムの安定性をpH2, 12の水溶液中で評価した。全ての複合フィルムにおいて、pH12と比較し、pH2の方が多く残存した(残存率:40~80%)。pH2での残存率の高さは、ベンゾオキサボロール-ジオール結合とともに温度応答性による疎水性相互作用も関与していることが示唆された。

これらの外部環境を認識できるPVA材料はドラッグデリバリーシステムやセンサーなどへ応用でき、医療分野やInternet of Things(IoT)の基盤材料としてSociety5.0への貢献が期待される。

3. 謝辞 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リニクスの新技術」CJ7「抗菌性ドレッシング材用高分子の開発」により実施されました。

4. 利用機器 NMR, UV-Vis, SEM, FTIR, DSC, プレートリーダー, 細胞実験室, 細菌実験室

5. 令和元年度研究業績

(原著論文)

- (1) Y. Kudo, J. Ono, Y. Kotsuchibashi (2019) “Controlled water-soluble properties of poly(vinyl alcohol)films via the benzoxaborole-containing temperature-responsive copolymers” *Polymer* 175, 1-7.
- (2) C.K. Adokoh, D.-B. Asante, D.O. Acheampong, Y. Kotsuchibashi, F.A. Armah, I.H. Siriky, K. Kimura, E. Gmakame, S. Abdul-Rauf (2019) “Chemical profile and in vivo toxicity evaluation of unripe Citrus aurantifolia essential oil” *Toxicology Reports* 6, 692-702.

(学会発表)

- (1) Y. Kotsuchibashi “Functionalization of copolymers with hydroxyl groups via the benzoxaborole-diol interaction” 22th International Conference on Composite Materials (ICCM22), Melbourne, Australia, Aug. 2019.
- (2) 小土橋陽平 “多段階の温度応答性を有するブロック共重合体の開発” 第 68 回高分子学会討論会 (2019 年 9 月 福井大学)
- (3) 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の構造制御による抗菌性およびヒト細胞への毒性について” 第 68 回高分子学会討論会 (2019 年 9 月 福井大学)
- (3) 勝部皓太, 小土橋陽平 “ベンゾオキサボロール系薬剤の為のインジェクタブルゲルの調製” 第 68 回高分子学会討論会 (2019 年 9 月 福井大学)
- (4) 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架橋と溶解性制御” 第 68 回高分子学会討論会 (2019 年 9 月 福井大学)
- (5) 陳彦東, 陳俊達, 王思聰, 後藤昭弘, 小土橋陽平 “クロム含有鋼材の電解加工における鉄イオン添加電解液による六価クロム生成防止の研究” 電気加工研究会 (2019 年 7 月)
- (6) 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ハイドロゲルの開発” 第 68 回高分子学会年次大会 (2019 年 5 月 大阪府立国際会議場)
- (7) 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自己集合について” 第 68 回高分子学会年次大会 (2019 年 5 月 大阪府立国際会議場)
- (8) 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の構造制御と抗菌性評価” 第 68 回高分子学会年次大会 (2019 年 5 月 大阪府立国際会議場)
- (9) 勝部皓太, 小土橋陽平 “ベンゾオキサボロール系薬剤の為の高分子キャリアの開発について” 第 68 回高分子学会年次大会 (2019 年 5 月 大阪府立国際会議場)
- (10) 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溶解性制御” 第 68 回高分子学会年次大会 (2019 年 5 月 大阪府立国際会議場)
- (11) 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 (2019 年 11 月 静岡)

(特許出願)

- (1) 小土橋陽平, 齋藤明広. ベンゾオキサボロール基を含有する抗菌性ドレッシング材. 特願 2019-152296. 2019 年 8 月 22 日出願.

「リアルタイム PCR を用いた環境水中レジオネラ属菌の迅速検出法の開発

Ⅲ 混合培養法の検討

氏名 常吉 俊宏 静岡理科大学 理工学部 物質生命科学科 教授

1. 概要

温泉などの循環式浴槽水、プール水などに繁殖し、免疫機能の低下した高齢者を中心に肺などにおける感染症を引起すレジオネラ症の原因菌、レジオネラ属菌の検出はニーズの高い分析である。しかしながらレジオネラ属菌の倍加時間は6時間と極めて長く、生菌の存否の判定に1週間から2週間以上時間がかかっている。この間温泉やプールの営業を中止せざるを得ず風評なども含めると損害額は相当なものに上る。この判定時間を極力短くし、生菌を微量迅速に検出する方法を開発中で、第22回と23回の本会では Gruas¹⁾らの手法に沿いながら、プライマーやプローブを改良して感度や特異性を高めてきた。今回はそれらの改良に加え、混合するとレジオネラ属菌の倍加時間が約3時間と培養速度が倍近くに増加するとされる特定のアメーバとの共（混合）培養法の検討経過を報告する。

2. 実験

レジオネラ属菌の 16SrRNA 配列から Gruas^{ら)}のプローブを改良、T_m 上昇用の MGB を標識したものの、および彼らのレジオネラ属菌特異的プライマーを改変しリアルタイム PCR を設計した。

3. シミュレーション

レジオネラ属菌の死菌、生菌の比を 95 : 5 とし、単独培養し倍加時間 6 時間の培養をシミュレート、アメーバと共培養し倍加時間 3 時間のシミュレート、最後に最初からレジオネラ属菌が死菌だけだった場合をシミュレートすると、アメーバとの共培養で倍加時間が半分になるだけとは言え、単独培養との差は歴然であり、1日 24 時間以内に 2 の 8 乗すなわち 200 倍を超える培養は強力なツールと言えよう。共培養実試料への適用を進めたところ、レジオネラ属菌の最適培養液中でアメーバを共培養すると、レジオネラ属菌の菌数が余り増加しない結果となり、レジオネラ属菌単独培養のほうが菌数増が見られた。

4. 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。

5. 利用機器

リアルタイム PCR アプライド 7500FAST、DNA シークエンサー アプライドズ 3100AVANT

6. 令和元年度研究業績

(学会発表)

- (1) 舛井隆成、佐野天祐、山崎甲奈、夏目訓良、大場恵史、常吉俊宏、”リアルタイム PCR を用いた環境水中レジオネラ属菌の迅速検出法の開発 Ⅲ 混合培養法の検討” 第 25 回 LC&LC/MS テクノプラザ

「畑土壌でのキチン分解に伴う細菌群集構造の変化」

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、植物の栄養供給や病害防除に関わる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、土壌微生物による有機物の無機化や病原微生物抑制の仕組みを解明している。

2. 研究成果 (Iwasaki, Ichino, and Saito. 2020)

畑土壌へのキチン添加によって農業植物の真菌病害が低減されることが知られている¹⁾。キチンによる真菌病害低減効果には、キチン添加によって増加する *Streptomyces* 属放線菌などの細菌が関わっているといわれてきたが、その詳細は不明である。

本研究では、キチン添加土壌での細菌群集構造の変化を明らかにするため、次世代シーケンシング技術を用いて土壌から抽出した DNA を解析した。その結果、キチン添加によって一過的に増加した *Streptomyces* 属放線菌の減少に伴って、*Lysobacter* 属などの他のキチン分解細菌が増加することを見出した。また、同一のキチン添加土壌から分離した *Lysobacter* 属細菌株のほとんどがメチオニン要求性であることを発見した。さらに、*Lysobacter* 属細菌に特異的な PCR プライマーを開発して個体群の変動を解析することで、土壌へのメチオニン添加によって *Lysobacter* 属細菌が増加することも示すことができた。

Lysobacter 属細菌はリゾクトニア病などの病害を抑止する土壌に存在する細菌であり^{2,3)}、植物病原微生物に対して拮抗作用をもつことも報告されている⁴⁻¹⁰⁾。一方、メチオニンは、土壌施用によって土壌中の病原性真菌や病害線虫の増加を抑え、病害を低減することが報告されている^{11,12)}。本研究成果をきっかけに、キチン添加による農業植物の真菌病害低減の仕組みが解き明かされていくことが期待される。

3. 利用機器

①UV-Vis (DNA 濃度の測定), ②リアルタイム PCR (特定 DNA 断片の定量), ③GCMS (糖質およびアミノ酸の定量), 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, ⑨XRF

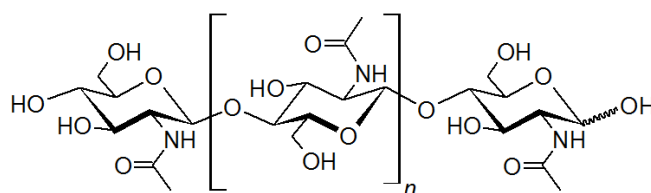


図. キチンの構造式。

キチンは *N*-アセチルグルコサミンが β -1,4 グリコシド結合で連なったアミノ多糖である。

(参考) 筆者の研究室で実施した卒業研究のタイトル一覧と使用機器

- (1) 飯山 愛理 (①②) 「メチオニンによる土壌への抗菌性の付与と土壌細菌への影響について」
- (2) 宇佐美 尚也 (①②) 「メロン毛根病の病徴を抑制する微生物の探索」
- (3) 坂間 椋介 (①④⑤⑥⑧) 「放線菌の *N*-アセチルムラミダーゼの異種発現系の構築と精製」
- (4) 佐々木 望 (①④⑧) 「養豚排水処理に用いる微生物担体としてのガラス発泡体の評価」
- (5) 長谷川 夕記 (③⑦) 「土壌での *Lysobacter* 細菌の増加要因について」

4. 令和元年度研究業績 (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. Iwasaki, T. Ichino, A. Saito (2020) “Transition of the bacterial community and culturable chitinolytic bacteria in chitin-treated upland soil: From *Streptomyces* to methionine-auxotrophic *Lysobacter* and other genera” *Microbes and Environments*. published online. doi: <https://doi.org/10.1264/jsme2.ME19070> (①②)

(学会発表)

- (1) 下位祐輔, 本間大智, 齋藤明広. *N*-アセチルグルコサミンと *N,N'*-ジアセチルキトビオースの培養畑土壌での消長と細菌群集構造への影響. 日本キチン・キトサン学会 2019 年度大会. 2019 年 8 月, 藤沢市 (①③④⑦)
- (2) 本間大智, 下位祐輔, 齋藤明広. 細菌と真菌の細胞壁に由来する土壌中の *N*-アセチルグルコサミンの定量の試み. 日本土壌肥料学会 2019 年度静岡大会. 2019 年 9 月, 静岡市 (③④⑤⑥⑦⑧)
- (3) N. Tada, N. Sugawara, M. Kawade, A. Saito, A. Ando. Analysis of bacterial community structure for evaluating maturation of compost for *Agaricus blazei* Murrill cultivation. Asian Mycological Congress 2019. 2019 年 10 月. 津市

(特許出願)

- (1) 小土橋陽平, 齋藤明広. ベンゾオキサポロール基を含有する抗菌性ドレッシング材. 特願 2019-152296. 2019 年 8 月 22 日出願.

5. 引用文献

- 1) Mitchell, R., and M. Alexander. 1962. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 26:556-558.
- 2) Postma, J., M.T. Schilder, J. Bloem, and W.K. van Leeuwen-Haagsma. 2008. *Soil Biol. Biochem.* 40:2394-2406.
- 3) Rosenzweig, N., J.M. Tiedje, J.F. Quensen, III, Q. Meng, and J.J. Hao. 2012. *Plant Dis.* 96:718-725.
- 4) Folman, L.B., M.J.E.M., De Klein, J. Postma, J.A. Van Veen. 2004. *Biol. Control* 31:145-154.
- 5) Islam, M.T., Y. Hashidoko, A. Deora, T. Ito, and S. Tahara. 2005. *Appl. Environ. Microbiol.* 71:3786-3796.
- 6) Ji, G.-H., L.-F. Wei, Y.-Q. He, Y.-P. Wu, and X.-H. Bai. 2008. *Biol. Control* 45:288-296.
- 7) Postma, J., L.H. Stevens, G.L. Wieggers, E. Davelaar, and E.H. Nijhuis. 2009. *Biol. Control* 48:301-309.
- 8) Puopolo, G., O. Giovannini, and I. Pertot. 2014. *Microbiol. Res.* 169:633-642.
- 9) Puopolo, G., A. Raio, and A. Zoina. 2010. *J. Plant Pathol.* 92:157-164.
- 10) Yuen, G.Y., J.R. Steadman, D.T. Lindgren, D. Schaff, and C. Jochum. 2001. *Crop Prot.* 20:395-402.
- 11) 水久保ら (2001) *関東病虫研報* 48:179-191.
- 12) 皆川ら (2004) *中央農研報* 4:35-40.

「有機単膜ダイオードにおける電荷再結合の光電流検出磁気共鳴研究」

氏名 脇川 祐介 静岡理科大学 先端機器分析センター 講師

1. 概要

環境にやさしい有機材料を用いた太陽電池は、低炭素社会の実現に貢献できる次世代エレクトロニクス技術として注目されている。有機薄膜太陽電池は低エネルギー消費・軽量・柔軟という付加価値をもつが、実用化に求められるエネルギー変換効率に達成していない。低い変換効率の主要原因は、有機薄膜内で形成される電子正孔対が前駆体となる電荷再結合(図1)である。したがって、素子開発において、デバイス動作下で電荷再結合を評価することが必要不可欠である。

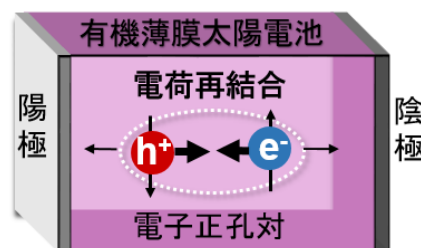


図1 有機薄膜太陽電池における電荷再結合

我々は、光電流検出磁気共鳴(PCDMR)を利用して、有機デバイスにおける電荷再結合の前駆体である電子正孔対ダイナミクスの解明を目的とした研究を行っている。PCDMRは電子デバイス動作と電子スピン共鳴を結び付けた手法であり、マイクロ波吸収・放出による電子正孔対の電荷再結合量の変化に由来した電流値の増減を測定する。本研究では、有機太陽電池材料として広く利用されているP型半導体高分子 Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) (P3HT, 図2a)の単膜有機ダイオードにおける電荷再結合の研究を行った。

2. 実験方法

P3HTのクロロホルム(CHCl_3)ならびにキシレン(xylene)溶液からスピコート法でP3HT薄膜(膜厚120 nm)をIndium Tin Oxide (ITO)電極基板に成膜した。有機薄膜上に膜厚70 nmのアルミニウムを真空蒸着法で積層した後、大気暴露防止のために石英基板で

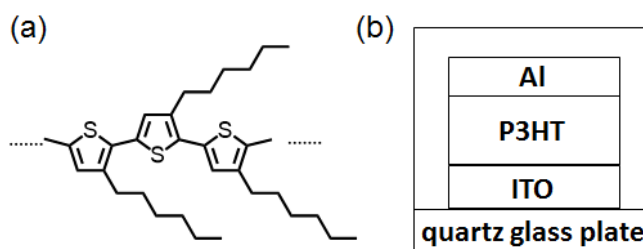


図2(a) P3HTの分子構造。(b) 単層有機ダイオード素子。

封止した(図2b)。試料素子は、窒素雰囲気下のグローブボックス内でサンプルチューブに封入し、Xバンド空洞共振器内に固定した。一定電圧(V)を印加した試料素子に波長520 nmの光を照射して流れる光電流(I)を検出した。さらに、試料素子に周波数(f_{MW}) 9.4 GHzのマイクロ波を照射しながら基板に平行な外部磁場を掃引することで電子スピン共鳴(ESR)条件を探索した。ESRによって変化する光電流変化量($-\Delta I$)を検出することで、PCDMR信号を得た。なお、297 Hzの変調磁場を重ね合わせて印加し、ロックインアンプを用いた位相検波により $-\Delta I$ の高感度検出を行った。

3. 結果と考察

図3に、短絡条件下におけるPCDMRスペクトルを示す。スペクトル形状は、報告されている光

検出磁気共鳴スペクトル[1]にほぼ等しく、 g 因子と線幅 ($B_{1/2}$) の異なる 2 成分 (C_l, C_h) の信号の重ね合わせによって再現できた。PCDMR 信号強度は照射光強度に比例した。また、ITO 電極から正孔を P3HT 薄膜に注入する暗条件では、電流検出磁気共鳴信号が検出されなかった。以上のことは、観測された PCDMR 信号が光生成電子正孔対のスピンの選択的な電荷再結合に由来することを示している。

スペクトル構造の起源を解明するために、P3HT 自己組織体の配向依存性を調べた。xylene 溶液から作成した薄膜では、基板に垂直な分子面をもつ組織体 (edge-on 配向) が形成され[2]、 CHCl_3 溶液による薄膜においては edge-on 配向と分子面を基板に平行にした組織体 (face-on 配向) が混在することを薄膜 XRD 実験から確認した。図 2 にそれぞれの溶媒から作成した薄膜の PCDMR スペクトルを示した。スペクトル形状が組織体配向に依存しないことから、スペクトル構造は g 因子の異方性に由来せず C_l, C_h 成分の重畳解析が妥当であることが分かった。オリゴチオフェンの硫黄原子上の電子密度は、HOMO よりも LUMO が高い[3]。自由電子の g 因子との差 (Δg) が大きい C_l 成分と Δg が小さい C_h 成分は、それぞれ電子正孔対の電子と正孔の ESR に帰属された。

C_l 成分と C_h 成分の線幅の違いは、正孔の移動度が電子より高いこと[4]に由来すると考えられる。

参考文献 [1] L. S. Swanson, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, 65, 1140 (1990). [2] R. J. Kline, *et al.*, *Macromolecules*, 38, 3312 (2005). [3] F. Wong, *et al.*, *RSC Adv.*, 4, 3020 (2014). [4] J. Peng, *et al.*, *Adv. Elect. Mat.*, 2, 1500333 (2016).

4. 謝辞

本研究は、科学研究費助成事業の助成を受けて実施した。

5. 利用機器

ESR, XRD

6. 令和元年度研究業績

(学会発表)

- (1) 脇川祐介、生駒忠昭. "光電流検出磁気共鳴による有機単膜ダイオードの電荷再結合研究" 第 58 回電子スピンサイエンス学会
- (2) 工藤尚輝、中島駿、東海林良太、脇川祐介、三浦智明、生駒忠昭. "P3HT-PCBM 系太陽電池の磁気インピーダンス分光" 2019 年光化学討論会

他 1 件

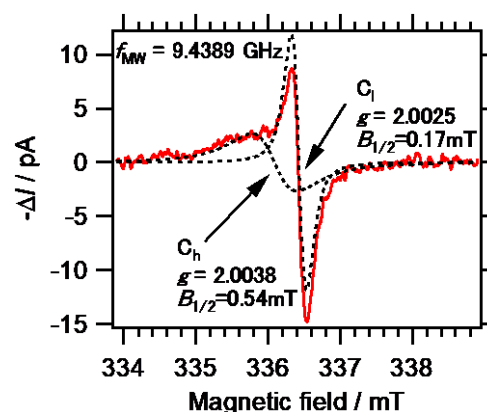


図 2 短絡条件下における PCDMR スペクトル。破線は C_l, C_h を示す。

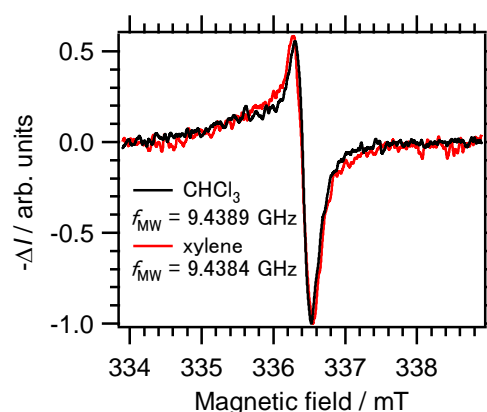


図 3 CHCl_3 および xylene 溶液から作成した P3HT 薄膜における PCDMR スペクトル。

2. 修士論文研究報告

修士論文研究リスト

令和元年度，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. 「ニホンウナギ集団構造解析：形態的差異及び RNA 探索」

	材料科学専攻	有ヶ谷直樹
	指導教員	常吉 俊宏
2. 「ニホンウナギ集団構造解析：生態的差異及び核 DNA 探索」

	材料科学専攻	池田 恵里
	指導教員	常吉 俊宏
3. 「マランゴニ対流による懸滴の周期的伸縮現象の発生機構」

	材料科学専攻	小野田皇太郎
	指導教員	南齋 勉
4. 「超音波キャビテーションバブルの界面領域における界面活性剤分子挙動」

	材料科学専攻	鈴木 誠也
	指導教員	南齋 勉
5. 「ThMn₁₂型構造磁石超急冷粉体の熱処理条件最適化による高磁気特性発現機構の解析」

	材料科学専攻	山本 宜秀
	指導教員	小林久理眞
6. 「ベンゾオキサボロール基を介したポリビニルアルコール系材料の簡便な機能化に関する研究」

	材料科学専攻	工藤 遥子
	指導教員	小土橋陽平
7. 「カチオン性高分子の構造制御と抗菌性の発揮に関する研究」

	材料科学専攻	森 彦光
	指導教員	小土橋陽平
8. 「脱酸素的フッ素化剤を用いた新しい有機合成反応の開発」

	材料科学専攻	仲倉 佳那
	指導教員	桐原 正之
9. 「新しい結合切断反応の開発研究」

	材料科学専攻	齋藤 克哉
	指導教員	桐原 正之

ニホンウナギ集団構造解析：形態的差異及び RNA 探索

Population genetic analysis of Japanese eel, *Anguilla japonica*

A survey for morphological and RNA differences

有ヶ谷 直樹

Naoki ARIGAYA

1. 緒言

2015 年度において蒔田、渡辺らがニホンウナギ (*Anguilla japonica*) の mtDNA 解読を行った。その結果、CO I 領域に 2 ヶ所、Cytb 領域に 1 ヶ所の同期する多型を見出し、*A. japonica* における世界初の明確な集団構造の存在が示唆された。また、2016 年度においても岩瀬、林、前田らによって、さらに ND3 領域に 1 ヶ所(アミノ酸: Ala→Thr)、ND4 領域に 1 ヶ所の同期する多型を見出し、ND3、ND4、CO I、Cytb 領域で計 5 ヶ所の変異が発見された¹⁾。そこで、私たちは東大の研究グループが見出した GenBank に登録されている配列(AB038556)と同じ配列を持つ検体を Type I (β)、変異があった検体を Type II (α) と呼ぶことにした。

この 2 種類の集団構造の違いが形態での差に関係しているのではないかと考え、脊椎骨数と 2 種との相関を調べた。その中で、ウナギの放流が始まって以来、ウナギの顔の形状が変わってきたという話(天竜川漁協、私信)を聞き、頭の形状比較もともに行い、国立浜松医科大学で CT 画像を駆使しながら 2 種との比較を行うこととしたが、頭部の形状比較、脊椎骨数との相関は得ることが出来なかった²⁾。しかしながら、2017 年度池田恵里の解析において、この 2 種類の集団構造の違いが、生態の差としての海ウナギ・川ウナギとの相関が明らかとなった(p 値 ≈ 0.040)³⁾。

そこで、Type I、Type II への分化機構として、海水と淡水の異なる塩分濃度において、浸透圧調節が上手くいかなくなる可能性を考えた。この可能性を取り上げた原因としては、淡水養殖で育ちにくく、大きくならなかったウナギの稚魚であるクロコが、海水養殖に変えたところ大きく育ったという事例が報告された⁴⁾ことからヒントを得て、浸透圧調節機能に着目した。広塩性魚類では、淡水適応ホルモンとして prolactin や prolactin receptor などが機能することで浸透圧調節を行っている⁴⁾。これを踏まえ、本実験では浸透圧調節関連遺伝子である prolactin receptor、prolactin、及び taurine transporter の mRNA の塩基配列を比較し、海ウナギと想定される Type II ウナギが変異を持っていて、川に遡上出来ない原因となっていることを証明

しようとして、実験を始めた。

2. 実験方法

2.1 RNA 抽出

2018 年 5 月、浜名湖より採集した海ウナギの Type I、Type II それぞれ 2 検体の筋肉組織から RNA を抽出した。この RNA 抽出には、QIAGEN 社の RNeasy Mini Kit を用いた。なお、RNA の有無については紫外可視分光光度計において吸光度を測定し、確認を行った。

2.2 RT-PCR 及びシーケンス

抽出した RNA を cDNA に逆転写して PCR をする RT-PCR を行った。RT-PCR には、QIAGEN 社の OneStep RT-PCR Kit を用いた。その後、増幅 DNA 断片の塩基配列を得た。なお、プライマーは約 1000bp の増幅を想定し、設計した。

2.3 配列比較

シーケンスによって得られた塩基配列を GenBank に登録されている各配列と比較し、目的の配列が得られているかを確認した。その後、Type I、Type II それぞれ 2 検体の計 4 検体の塩基配列を比較して、変異の有無を調べた。また、塩基配列をもとにアミノ酸配列も推定し、比較した。

3. 結果と考察

3.1 浸透圧調節機能遺伝子における α 、 β 、2 種の判別比較の立上

4 検体から抽出した RNA を鋳型とした RT-PCR によって得られた DNA 断片の塩基配列解析によって、prolactin receptor 遺伝子(AB773421)のコード領域は約 2700bp、taurine transporter 遺伝子(AB674512)は約 2200bp、prolactin 遺伝子(AY158009)は約 700bp であるため、それぞれを配列比較が可能になるよう、RNA 抽出及びプライマー作成をした。prolactin receptor、及び taurine transporter に関し

では、2000bp を超えており、比較的長さが長いので、1 度のシーケンスによって全ての塩基数を網羅することは不可能であった。よって、prolactin receptor は 4 分割、taurine transporter は 2 分割するプライマーを作成し、実

験を立ち上げた。その結果、3 種の遺伝子を GenBank に登録されているものと一致させることが出来るプライマーを作成することが出来た。以降の実験では、このプライマーを用いて比較をすることとした。



図 1 prolactin における塩基配列比較の結果

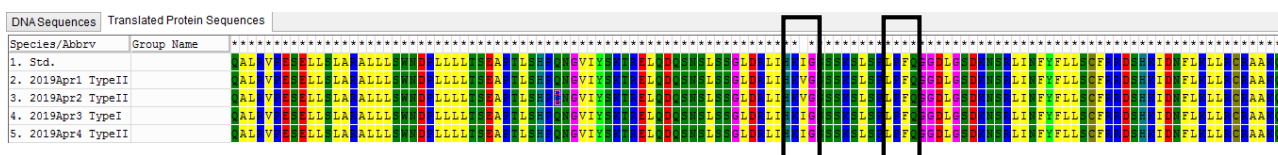


図 2 prolactin におけるアミノ酸配列比較の結果

3.2 prolactin による比較

prolactin 遺伝子における各検体の配列と standard の塩基配列(AY158009)を比較していくと、約 700 塩基ある配列に 2 ヶ所の変異を見つけることが出来た(図 1)。この塩基配列をアミノ酸に変換し、比較をすると、前半の変異箇所では standard のアミノ酸配列では「イソロイシン」を示しているものが「バリン」を示しており、変異を見つけることが出来た。しかしながら、今回の変異は Type I・Type II とは関係のない変異であることがわかった。Type I・Type II と一致している変異の後半の変異箇所については、アミノ酸配列に変換したが、変異をしていなかった。このことから、prolactin の配列と Type I・Type II との相関は得ることが出来なかった。

3.3 prolactin receptor

prolactin receptor の後半部分における各検体の配列と standard の塩基配列(AB773421)を比較していったが、後半約 1300 塩基ある配列には変異を見つけることは出来なかった。この塩基配列をアミノ酸に変換し、変異を出すことも検討していたが、塩基配列の比較において変異を見出すことが出来なかったことからわかる通り、アミノ酸配列にも変異を見出すことは出来なかった。前半部分に関しては、シーケンスが上手くいかず結果を出すことが出来なかった。したがって、この前半部分に関しては継続して調査していく必要がある。

4. 総括

本研究では、浸透圧調節関連遺伝子に着目して遺伝

的な変異を見つけることを目的とし、研究を進めてきたが、現在までのところ、prolactin では Type I・Type II による変異の相関を見つけることは出来ていない。また、prolactin receptor に関しては約 2700 塩基ある中の後半部分の比較をすることは出来たが、prolactin 同様に Type I・Type II による変異の有無を見つけることは出来なかった。したがって、この後半部分には相関がないと考えられる。

この結果を踏まえて、引き続き prolactin receptor の前半部分の解析を継続して行うと同時に、今回解析に着手することが出来なかった taurine transporter 及び、他の growth ホルモンの塩基配列の比較及びアミノ酸配列の比較を行い、変異の有無を調べる必要がある。

5. 文献

- 1) 岩瀬真哉ら(2016)“変異が少数散在ながらもニホンウナギをほぼ 2 分する遺伝的集団構造の存在”日本水産学会秋季大会(2016) 949
- 2) 有ヶ谷直樹(2017)“ニホンウナギの集団構造解析形態との相関”静岡理科大学卒業論文
- 3) 池田恵里(2017)“ニホンウナギの集団構造解析 生態との相関”静岡理科大学卒業論文
- 4) 金子豊二“魚類のイオン・浸透圧調節に関する機能形態学的研究”*Nippon Suisan Gakkaishi* 72(4), 632-635 (2006)
- 5) 静岡新聞社/南日本新聞社/宮崎日日新聞社 編“ウナギ NOW－絶滅の危機!!伝統食は守れるか?” 2016.6 142-143

ニホンウナギの集団構造解析 生態的差異及び核 DNA 探索

Population genetic analysis of Japanese eel, *A.japonica*, An attempt to elucidate ecological differences

池田 恵里

Eri IKEDA

1. 緒言

ニホンウナギと判定された検体の mtDNA 解読を行った結果、合計 7ヶ所の同期する多型を見出し、集団構造の存在が示唆された。具体的な多型は、ND1 領域(2ヶ所)、COI 領域(2ヶ所)、Cytb 領域(1ヶ所)、ND3 領域(1ヶ所)、アミノ酸変化有 Ala→Thr)、ND4 領域(1ヶ所)であった。そこで、これら 2つの遺伝的集団構造「変異型配列 α 」、「既知の配列 β 」がどのような生態的差異をもたらしているかを探るため、集団の構成比率が似ている川ウナギと海ウナギに焦点を当てて相関を調べた。その結果、川ウナギと海ウナギの $\alpha : \beta$ が、3 : 7、10 : 3 となった(p 値 ≈ 0.040 、2017年度卒業研究)。この様な結果が継続して得られるかを探るため、引き続き天然ウナギの $\alpha\beta$ 判定を行った。また、天然ウナギだけでなく、養殖ウナギにも注目し実験を行った。淡水中で養殖された生育の悪いウナギを海水に移した際、良く育ったというデータが文献から得られたため、養殖場の生育不良ウナギを用いて、生活環境や浸透圧調節機能が遺伝的に変化している可能性について検討した。この仮説の裏付けとして、2集団の生殖隔離についてシラスウナギをサンプルに用いて、実験を行った(高知県奈半利川での採捕月による漁獲量の差が見られたため、サンプルに用いた)。また、川、海ウナギと $\alpha\beta$ 判定に相関があるとする仮説が正しければ、浸透圧調節関連遺伝子にも同期する変異が見られる可能性がある。そこで、Suzukiらの論文³⁾より、*A. japonica* の Prolactin が 2種類あると言われていることに焦点を当て、考察を行っていった。この時、代表的な浸透圧調節関連遺伝子を 4種類同時に調べ、 $\alpha\beta$ 判定と2種類の prolactin(または浸透圧調節関連遺伝子)の変異が同期するか否かを調査するための立ち上げを行った。最後に、ウナギサンプルを非破壊で $\alpha\beta$ 判定を行えるように、環境 DNA を用いての実験法も立ち上げた。

2. 実験方法

2.1 試料

ウナギ(成鰻)、シラスウナギ(2018年2~4月、2019年1~4月、12月各月採捕)、生育不良/生育良好ウナギ(養殖)、湖水を用いた。サンプルはいずれもニホンウナギ、またはニホンウナギの環境 DNA を含んでいる。本研究での生育不良ウナギは、養殖場全体のウナギの中で、目視によって大きさが比較的小さいと判定されたサンプルのことを指している。

2.2 *A. japonica* 種、川・海、シラスウナギの DNA 解読と $\alpha\beta$ 判定

試料の mtDNA を抽出し、それを用いて COI 領域で PCR を行った後、シーケンシングを行い、NCBI の BLAST を用いて解析し、 $\alpha\beta$ 判定を行った。核 DNA の変異調査においても、プライマーの種類を変え、 $\alpha\beta$ 判定と同様の実験方

法で配列を確認した。生殖隔離の確認を行うシラスウナギに関しては、月ごとの β 判定されたウナギの比率を計算し、グラフ化した。

2.3 *A. japonica* 種、川ウナギ・海ウナギの核 DNA 解読変異調査

NCBI に掲載されているニホンウナギ RNA 各部分(プロラクチン、プロラクチンレセプター、タウリントランスポーター、成長ホルモン)の配列を核 DNA と比較することにより、エクソン、イントロン部を明確にし、そこに $\alpha\beta$ 間で変異が見られるか否かを検討した。また、エクソン・イントロン境界(ドナーサイト「GT」とアクセプターサイト「AG」)の変異とスプライシング分岐部位の変異についてもプログラムを用いて検討を行った。

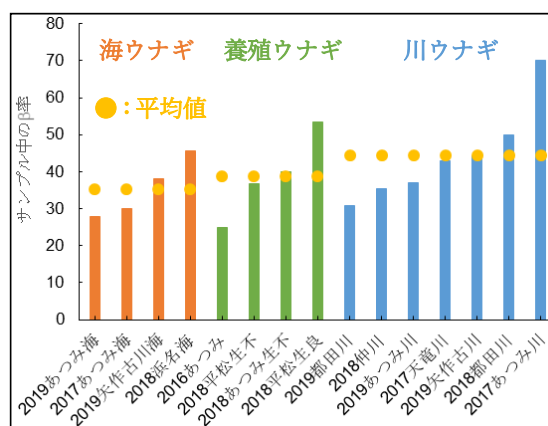
2.4 *A. japonica* 種、環境 DNA による DNA 解読と $\alpha\beta$ 判定

浜名湖で採集されたサンプルと、シラスウナギを飼育していた水を用いて実験を行った。採集場所は浜名湖の中心、岸付近、都田川上流、水槽である。それぞれ 1L ずつ、ハンディアスピレーターでろ過した後、mtDNA を抽出した。その DNA を用いてリアルタイム PCR を行い、 α および β の偏りを調べた。ウナギの存在比率を調べるために既知の試料($\alpha\beta$ 1 つずつ)を用意し、ナノドロップを用いて吸光度を測り、それぞれの DNA 濃度を合わせた。その後 2つの試料を混合し、検量線を作成した後、環境水中のウナギの存在比率を計算した。

3. 結果と考察

3.1 *A. japonica* 種、川・海、シラスウナギの DNA 解読と $\alpha\beta$ 判定

川ウナギと海ウナギでそれぞれ大きな偏りが見られるものは、多くはなかった。その原因として、天候や干満の差、放流などが可能性として考えられる。しかし、いくつかのサンプルは、 $\alpha\beta$ 判定と川・海ウナギの間に相関がある可能性が示唆された。

図1 ニホンウナギ全成鰻試料場所別 β 率比較

そこで、海水で良く育つと考えられる海ウナギが、 α 判定されるウナギであると仮定し、その個体は淡水養殖を行っている養殖場ではうまく育たないと考察する。そこで、養殖場で生育不良のウナギを採集し判定を行ったが、 α 判定されるウナギの方が非常に多いといったような有意差は見られなかった。しかし、 $\alpha\beta$ の個体数の差を見てみると、大きな差ではないものの、生育不良の方が α 判定されたサンプルが多く、生育良好の方が β 判定されたサンプルが多いという結果が示されている。この結果から、淡水、海水といった生活環境が、 $\alpha\beta$ の2集団に分かれたと考えられる原因の1つである、という可能性が示唆される。

シラスウナギの各月サンプル量に対する β 率は、図2のような結果となった。 α 判定されたウナギの量は変化が無いが、 β 判定されたウナギが、月を追うごとに増えていくことが示されている。ここから、 α または β 判定されたウナギの間で生殖隔離が起こっている可能性が考えられる。時期に差がある原因として、産卵の際に海から産卵場所までは早く到達できるが、川からは、距離や浸透圧調節等の要因によって時間がかかってしまうことも考えられる。その際に $\alpha\beta$ 間で交配が起こる可能性も考えられたが、今回の結果から生殖隔離が起こっている可能性が示された。シラスウナギの正確な孵化時期は、耳石を分析することで、何週目かまで特定することができる²⁾。そのような細かい数字を分析することによって、偏りや、増加率がより顕著になり、有意差判定につながると考えられる。

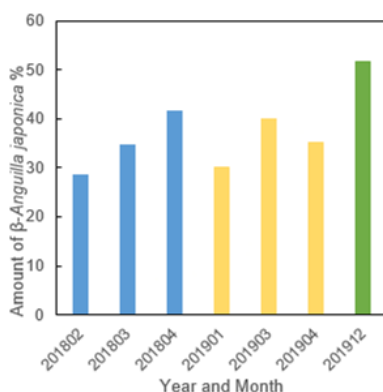


図2 シラスウナギ各月の β 判定率

3.2 *A. japonica* 種、川ウナギ・海ウナギの核 DNA 解読変異調査

prolactine の結果を見ると、エクソン部分が5つに分かれていることが分かる。この中で、Ex.5の5'末端にIVの変異があることが報告されているが α 判定されたウナギではGTT→ATTに変異していることが分かった。この変異が β 判定されるウナギで生じているか否かを判定することができていないため、 $\alpha\beta$ 判定とこの変異が同期しているか否かを調べる事はできなかった。

3.3 *A. japonica* 種、環境 DNA による DNA 解読と $\alpha\beta$ 判定
作成した検量線に対し、ポジティブコントロールとして比率のわかっている1月環境水を用いて、本実験の正確性を検討した。この結果から環境 DNA を用いることでおよそその比率のみ知ることが可能であることが判明した。また、図3に示す結果から、浜名湖のどの場所に α または β 集団

が多く存在しているのかは、細かい数字までは分からないが、時期による移動状況を知ることができる可能性が示唆されている事が分かる。これは、8月に湖の中心で多かった β 集団が9月には岸で多くなっていたため、サンプリングを続けていくことで、より詳しい移動経路も判明する可能性がある。

4. まとめ

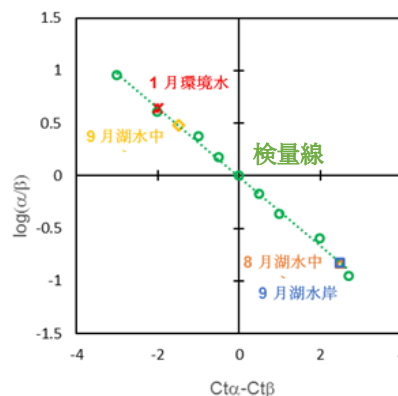


図3 環境 DNA 中 $\alpha\beta$ 比率用検量線

ニホンウナギの2つの遺伝的集団構造がどのような形態あるいは生態の差異をもたらしているかを探るため、集団の構成比率が似ている川ウナギと海ウナギに焦点を当てて相関を調べていった。その結果、海ウナギは α 判定され、川ウナギは β 判定されるという相関関係があるのではないかと仮説を立てられた。その裏付けとして、サンプル数を多くしての検討、生殖隔離、浸透圧調節関連遺伝子による検討の3方面から調査を行った。その結果、生育環境によって、 α または β と判定されるウナギの間には成長の差が見られることが判明した。これは大きな差ではないが、養殖方法を検討したり、シラスウナギの購入時期を検討したりすることでより良い養殖環境にできる可能性が示唆された。狩野川で捕獲された巨大ウナギの判定結果が β であったことから、適切な環境で育つことができれば、大きくなりやすく今後の養殖やウナギの保全にも役立っていくといえる。 α または β 集団は生殖活動時期に差があると示唆され、両集団が独立して変異を重ねていったことで遺伝的な差が出た可能性が考えられる。しかし、浸透圧調節関連遺伝子と $\alpha\beta$ 判定の間に相関があるか否かは判明していない為、今後検証する必要がある。浜名湖からウナギのDNAを抽出し、ウナギの生態を非破壊的にかつ迅速に知ることができたことにより、浜名湖内での α または β 集団の時期ごとの住処が判明する可能性がおおよそ示された。具体的な個体数の判別まではいかないが、どちらの集団が多く存在しているかの判定は可能であることが分かった。

文献

- 1) K. Tsukamoto, Nippon Suisan Gakkaishi, 2006, 72(3), 350-356.
- 2) A. Umezawa, K. Tsukamoto, O. Tabeta, and H. Yamakawa, Japanese Journal of Ichthyology, 1989, Vol.35, No.4
- 3) R. Suzuki, A. Yasuda, J. Kondo, H. Kawachi, and T. Hirano, Gen. Comp. Endocrinol, 1991, 81, 391-402

マランゴニ対流による懸滴の自発的伸縮現象の発生機構

Mechanism of spontaneous expansion and contraction phenomenon of pendant-drop induced by Marangoni convection

小野田 皇太朗

Kotaro ONODA

【目的】

油水界面において温度や濃度の勾配が存在するとき、それに応じて生じる界面張力の差によって、マランゴニ対流と呼ばれる自発的な界面对流現象が発生することが知られている¹⁾。また、水相中に懸下した界面活性剤を含む油滴において、マランゴニ対流が引き起こすと考えられる自発的伸縮現象が生じる²⁾。この発生機構として我々は、次のような過程を提案してきた。まず、懸滴界面に界面活性剤が吸着し、吸着膜を形成する。この吸着膜が懸滴の油水界面張力を増大させるが濃度不均一になることで張力差が生じるため懸滴内部にマランゴニ対流が発生し、吸着膜が崩壊する。この過程を繰り返すことで懸滴は周期伸縮をする。この機構に基づくと油水界面張力とそれに誘起されるマランゴニ対流が懸滴の自発的伸縮に影響すると考えられるが、その詳細は未解明である。本研究では油水相の組成や温度の違いによる界面活性剤の界面吸着量の変化やマランゴニ対流速度が自発的伸縮現象に及ぼす影響について検討を行った。

【実験方法】

1) 界面張力測定

接触角計 DM-501 (協和界面科学) を用いて、懸滴法によって油水界面張力を測定した。シリンジに、界面活性剤である DEHPA (リン酸水素ビス(2-エチルヘキシル)) 100 mM を含むニトロベンゼンを入れ、石英セル (2×2×3 cm) に入った水相中に油滴を懸下した。水相には極性を変化させるために濃度の異なるエタノール、メタノール、アセトンを追加した炭酸緩衝溶液(pH10.2)を用いた。また、温冷水循環器を用いて 20~75℃の範囲で水相の温調を行った。

2) 界面張力の評価方法

図 1 に懸滴の自発伸縮にともなう界面張力の経時変化を示した。界面張力変化に周期的な変化が起こった時点振動開始と判断し、それまでの導入期間を「振動導入期間」、単位時間当たりのパルスの発生回数を振動の「頻度」として評価した。

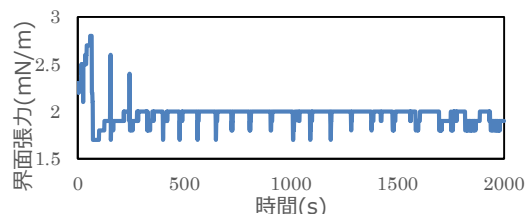


図 1 懸滴の自発伸縮にともなう界面張力の経時変化

3) 界面活性剤の吸着量の評価

界面活性剤の油水界面における吸着量 Γ (mol/m²)は以下のギブスの吸着等温式から求めることができる。界面活性剤濃度 c (mol/L)を変化させたときの油水界面張力 γ (mN/m)を測定することにより求めた。

$$\Gamma = - \frac{c}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial c} \right) \quad (1)$$

4) マランゴニ対流速速度

同様に炭酸緩衝液に懸下した油滴の中に分散させた蛍光粒子にレーザーを当てて、その動きをハイスピードカメラにて撮影し、速度演算ソフトを用いて時刻の異なる二つの画像の相関から粒子の移動先を推定してベクトルの移動量を求める PIV(Particle Image Velocimetry)により懸滴内の 5 点における対流速速度を測定した。

【結果と考察】

前任者の結果から水相を懸滴相であるニトロベンゼンで飽和させた系では振動現象が起こらないことが分かっている。このことから懸滴相の水相への溶解がマランゴニ対流の発生に起因することが示唆されたため、水相へ有機溶媒を添加することにより極性を低下させることで油相溶解を促進させ、懸滴の界面振動への影響を検討した。水相への有機溶媒の添加濃度の上昇とともに水相への油相溶出濃度は増加し、水相塩濃度の上昇とともに減少した。これは、有機溶媒が水相の極性を低下させたことによるニトロベンゼンと水の相溶性の上昇と、塩による脱水和にともなう油相の水相への溶解性の低下によってそれぞれ説明できる。油相溶出濃度と振動導入期間の関係では、いずれの場合も油相溶出濃度と共に振動開始は遅くなったが、添加物質によって増加傾向に違いが見られた。また、伸縮頻度と油相溶出濃度の関係においても同様に添加物質によって影響に違いが出た。図 2 に振動導入期間と油水界面

張力の関係を示す。油水界面張力に及ぼす影響は塩と有機溶媒では異なるが、添加物質に依存しない極小値を持つ関係が得られた。これまで、懸滴の自発的伸縮現象の発現には、油水界面における界面活性剤の吸着膜形成が必要であり、水相の極性低下による界面活性剤の吸着抑制が振動導入期間や頻度に影響することが分かってきた。今回の結果から、ギブスの吸着等温式に基づいて考えると温度上昇により界面活性剤の吸着量は減少すると予想される。このことから、油相の界面活性剤濃度を変化させることで、油水界面における界面活性剤の吸着量を求め、吸着膜が懸滴の自発的伸縮現象に与える影響を検討した。水相極性を低下させるために有機溶媒を添加した実験では、有機溶媒の添加濃度の上昇とともに界面吸着量は減少した。また、予想に反して水相温度の上昇とともに界面吸着量は増加した。図3に界面吸着量と振動導入期間の関係を示す。界面吸着量と振動導入期間では顕著な相関は得られなかった。これまでの知見から、界面吸着量が増加することによって吸着膜の固相転移が促進され、振動の開始が早まると予想していた。しかし、今回の結果から吸着膜の固相転移による説明は難しい。本論文では、新たに油水界面におけるエマルション相の形成を仮説として提案し、検証を行った。

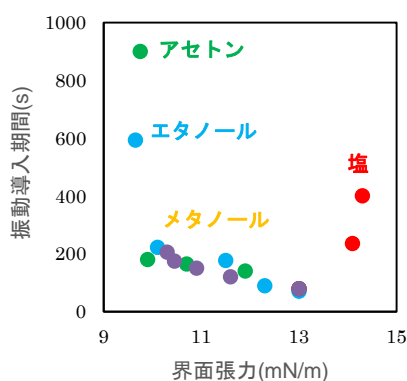


図2 振動導入期間と界面張力の関係

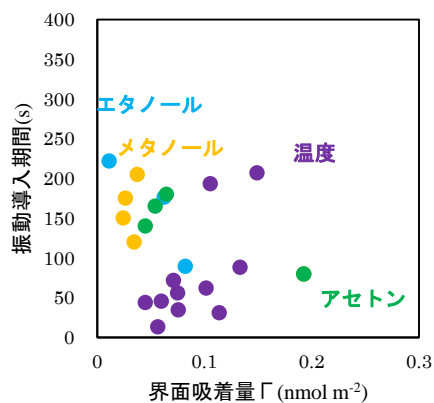


図3 振動導入期間と界面吸着量の関係

マランゴニ対流は油水間の界面張力の不均一性から発生するため、水相の極性の違いによる界面張力変化にともなうマランゴニ対流速度への影響についても検討した。水相への有機溶媒の添加濃度の上昇とともにマランゴニ対流の最大速度は低下した。マランゴニ対流最大速度と油水界面張力の関係では溶媒添加によって油水界面上に生じる界面張力差が低下したためマランゴニ対流最大速度は減少したと考えられる。図4にマランゴニ対流最大速度と懸滴の伸縮頻度の関係を示す。頻度はマランゴニ対流最大速度の増加とともに減少した。マランゴニ対流速度が大きくなるほど懸滴界面の界面活性剤の吸着膜とエマルション相の分散は促進され、再び吸着膜とエマルション相を形成するまでの時間が長くなる。そのため自発的伸縮現象の頻度は減少すると考えられる。これらの研究結果から、懸滴の自発的伸縮現象における振動導入期間は界面活性剤の吸着膜とエマルション相形成までの時間であり、伸縮頻度はマランゴニ対流速度により支配されていることが示された。

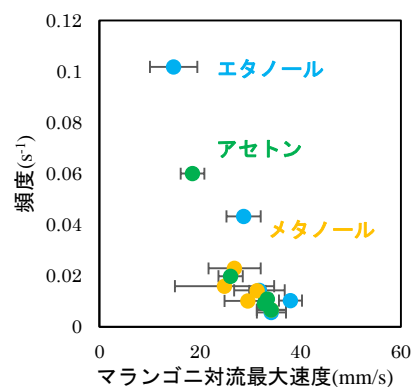


図4 マランゴニ対流最大速度と頻度

【まとめ】

pH を調整したバルク水相中において界面活性剤 DEHPA を含んだニトロベンゼンの懸滴に現れる自発的伸縮現象（振動）の支配要因を検討した結果、振動導入期間は油水界面における吸着膜とのエマルション相形成に要する時間であり、伸縮頻度についてはマランゴニ対流の促進より伸縮頻度は増加することが示された。

文献

- 1) D. Lavabre, V. Pradines, J. C. Michean, V. Pimienta, *J. Phys. Chem. B*, 109, 7582-7586 (2005).
- 2) A. Shioi, K. Katano, Y. Onodera, *J. Colloid Interf. Sci.*, 266, 415-421 (2003).

超音波キャビテーションバブルの界面領域における界面活性剤分子挙動

Surfactant molecular behavior in the interface region of ultrasonic cavitation bubble

鈴木 誠也

Seiya SUZUKI

1. 緒言

水溶液に超音波を照射するとキャビテーションバブル(キャビティ)と呼ばれる μm オーダーの微小気泡が生じる。このバブルの崩壊時の断熱圧縮によりバブル内では数千度、数百気圧という高温高压の反応場が生じ、溶媒である水自体が熱分解され OH ラジカルなどの活性ラジカルが生成する。このため、キャビティ周囲に存在する分子は直接的な熱分解と OH ラジカルによる酸化反応によって分解される。イオン性界面活性剤は両親媒性を持つことからキャビティの気液界面に集まりやすく、イオンであることから蒸気圧が極めて低く気相領域であるバブル内部へ拡散しにくい。このため、イオン性界面活性剤の超音波分解反応はキャビティ界面領域を反応サイトとして進行すると考えられる。本研究では、キャビティ界面領域での分子の挙動と反応を解明するために炭素鎖長の異なるイオン性界面活性剤や、非イオン界面活性剤、両性界面活性剤を超音波分解し、その分解速度やガス状炭化水素の生成量について比較検討した。また、分解速度に対する界面活性剤の電荷の影響について、ミセル形成の観点から検討した。

2. 実験

図 1 にアルキル基部分の炭素鎖長がそれぞれ異なる陽イオン界面活性剤であるアルキルベンゼンアンモニウムクロリド(BAC C₁₂, C₁₄, C₁₆, C₁₈)とセチルピリジニウムクロリド(PC C₁₆)、陰イオン界面活性剤であると直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム(LAS C₈, C₁₀)とミリスチン酸ナトリウム(LFA C₁₄)、非イオン界面活性剤であるオクチルフェノールエトキシレート(PE C₈) 両性界面活性剤であるアルキルスルホン酸アンモニウム(SAA C₁₂, C₁₈)とドデシルジメチルグリシン(Gly C₁₂)の化学構造式をそれぞれ示す。これら化合物の水溶液を各々 20 μM から 15000 μM で調製し、各試料を照射ガラス容器(55 mm ϕ , 底厚 1 mm)に 60 mL 取り Ar 雰囲気とした。水温 20 $^{\circ}\text{C}$ で 200 kHz (200 W)の超音波を 60 分間照射し、照射後 0, 10, 20, 40, 60 分の試料を採取した。UV-vis 付き HPLC を用いて界面活性剤濃度を定量し、その経時変化から初期分解速度を求めた。C2 炭化水素(エタン、エチレン、アセチレン)の生成量は GC-FID を用いて定量した。各界面活性剤の臨界ミセル濃度(cmc)を電気伝導度を測定することによって求めた。また、3 mM になるように OH ラジカル捕捉剤である tert-ブタノールを添加し、添加した系と添加していない系の分解速度の比から、熱分解の寄与を求めた。

3. 結果と考察

3.1 界面活性剤の電荷の影響

超音波照射した全ての界面活性剤の分解速度は初期濃

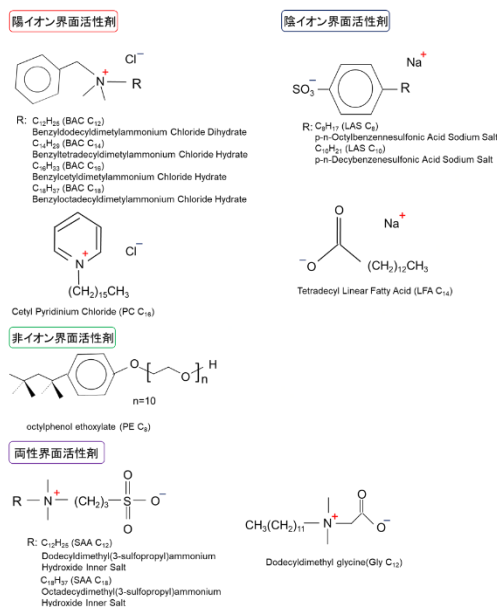


図 1 分解対象とした界面活性剤の構造

度とともに増加し、ある初期濃度を超えると減少に転じた。陰イオン界面活性剤の超音波分解についての我々のこれまでの研究結果においても同様の傾向が見られ、分解速度の減少は界面活性剤のミセル形成により、界面活性剤の気液界面への濃縮の限界と、さらなる吸着の抑制効果で説明してきた。一方、陽イオン界面活性剤の場合、cmc を超える濃度でも分解速度の増大は見られたことから、分解速度の減少を単純にミセル形成で説明することは難しい。陽イオン、陰イオン、非イオン、両性の各界面活性剤を超音波分解した際の最大分解速度をむかえる初期濃度と cmc の関係を図 2 に示す。初期濃度が cmc に達し、ミセル形成することで分解速度が減少に転じると仮定すると、図 2

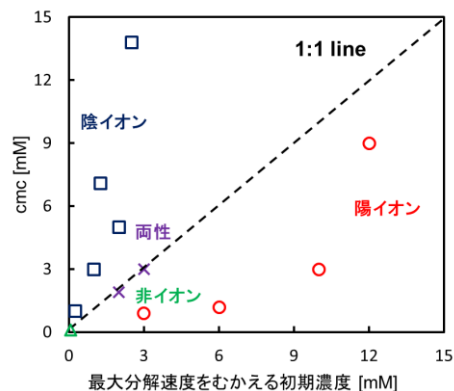


図 2 各界面活性剤の最大分解速度をむかえる初期濃度と cmc の関係

の相関は 1:1 の直線に近づくはずである。ところが、陽イオン界面活性剤の場合は cmc を上回る初期濃度で減少に転じる(相関は 1:1 の関係の下)のに対し、陰イオン界面活性剤の場合は cmc より低い初期濃度で分解速度は減少に転じている(相関は 1:1 の関係より上)。この結果について、キャビティ表面の帯電状態を仮定することで考察を試みた。一般的に加圧溶解法を用いて水中で生成されるマイクロバブルの気泡表面は負に帯電していると考えられている²⁾。超音波キャビティ表面も同様に負に帯電していると仮定すると、陽イオンはキャビティに静電的に引き寄せられ、陰イオンは逆に反発する可能性がある。しかし、イオン性界面活性剤がこのような静電的挙動を示すと考えた場合、cmc と最大分解速度をむかえる初期濃度との相関性や、cmc 以上での分解の促進は説明が難しい。そこで界面活性剤イオンの対イオンに着目した。

3.2 キャビティの帯電状態

今回の陽イオン界面活性剤と陰イオン界面活性剤の対イオンはそれぞれ Cl⁻と Na⁺であり、界面活性剤イオンよりも分子サイズが著しく小さいことから、より電荷の影響を受けて移動しやすい。キャビティ界面領域での界面活性剤イオンのミセル形成についてのイメージ図を図 3 に示す。Cl⁻はキャビティに対し静電的斥力が働くと考えられることからキャビティ周辺のイオン強度は増大し、界面活性剤イオンの活量は低下するため、cmc は増大すると考えられる。逆に、キャビティ表面に Na⁺が引き寄せられると、相対的にキャビティ周辺の界面活性剤イオンの活量は増大し、cmc は低下する。また、対イオンが存在しない非イオン、両性界面活性剤は cmc が変化しないと考えられる。

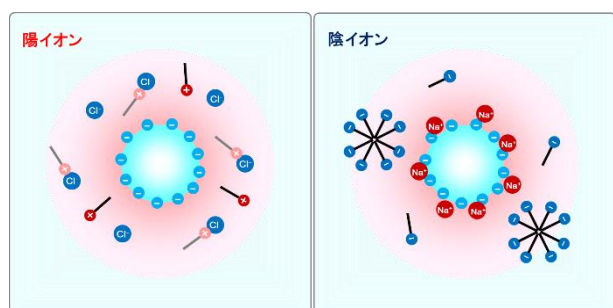


図 3 キャビティ界面領域での界面活性剤イオンのミセル形成についてのイメージ図

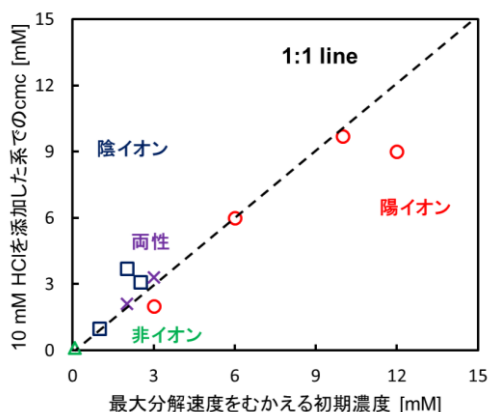


図 4 各界面活性剤の最大分解速度をむかえる初期濃度と 10 mM HCl を添加した系での cmc の関係

イオン強度が cmc に与える影響を確認するために、10 mM となるよう HCl をバルク溶液に添加した系での cmc を測定し、陽イオン、陰イオン、非イオン、両性の各界面活性剤を超音波分解した際の最大分解速度をむかえる初期濃度と、HCl を添加した系での cmc の関係を図 4 に示す。陽イオン界面活性剤の場合、HCl を添加した系での cmc は減少し、陰イオン界面活性剤では増加した。また、非イオン、両性界面活性剤では cmc の変化が見られなかった。20 mM HCl を添加した系において、10 mM HCl を添加した系より 1:1 の関係に近づくことから、対イオンの効果が分かる。以上の結果から、分解速度の減少はミセル形成が原因と考えられ、バルク中とキャビティ界面領域では、キャビティ表面電荷の影響で cmc が異なることが示された。

3.3 ミセル形成による分解抑制要因の検討

これまでの報告を基に、分解が抑制される 3 つの主要要因について検討する。1 つ目は、分解生成物がキャビティ内に揮発することによってキャビティが低温化する。2 つ目は、ミセル形成により界面活性剤分子がキャビティに集まるのを阻害する。3 つ目は、ミセル形成により超音波の伝播が弱まるため有効キャビティ数が減少する。この 1 つ目と 2 つ目を検討するために各 BAC の C2 炭化水素生成量とキャビティ平均温度を測定したが、ミセル形成による原因ではないと考えられる。このことから、3 つ目の原因であるミセル形成により超音波の伝播が弱まるため有効キャビティ数が減少し、超音波分解を抑制することが、分解速度の減少に転じる原因であると現状では考えられる。しかし、詳細の解明には更なる検討が必要である。

4. まとめ

界面活性剤の超音波分解は初期濃度が増加すると分解速度は増加し、ある濃度を越えると減少に転じる傾向にある。この減少に転じる初期濃度は陰イオン界面活性剤の場合は cmc より低く、逆に陽イオン界面活性剤の場合は cmc より大きくなった。これは界面活性剤の対イオンがキャビティ表面の電荷の影響を受けることによってキャビティ周辺のイオン強度が変化することで cmc が変化することが示唆された。HCl を添加した系で最大分解速度を向かえる初期濃度と cmc の相関が 1:1 の直線に近づいたため、分解速度の減少はミセル形成に起因すると考えられる。今回の結果からキャビティ表面は負に帯電している可能性が示唆された。また、ミセル形成による分解速度低下の要因として、分解生成物がキャビティ内に揮発することによるキャビティの低温化や、界面活性剤分子のキャビティへの濃縮の阻害は考えにくいことが示された。

文献

- 1) B. Nanzai, K. Okitsu, N. Takenaka, and H. Bandow, *Res.Chem. Intermed* 2009, 35, 841-849.
- 2) M. Takahashi, *J.Phys.Chem.B* 2005, 109, 21858-21864.

ThMn₁₂ 型構造磁石超急冷粉体の熱処理条件

最適化による高磁気特性発現機構の解析

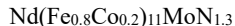
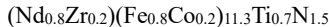
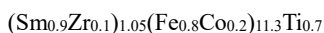
Analysis of the mechanism of developing high magnetic properties by optimizing heat treatment conditions in rapid quenched magnet powders having ThMn₁₂ structure

山本 宜秀

Takahide YAMAMOTO

1. はじめに

ThMn₁₂(1-12)型構造を有する磁石材料は、1990年代から詳細に研究されている¹⁾²⁾。この構造の磁石材料は、組成中の遷移金属含有量が単位格子あたり 92at%と、他の磁石材料(Nd₂Fe₁₄B, SmCo₅, Sm₂Fe₁₇N₃)よりも大きい。そのため、高い飽和磁化(J_s)が発現する可能性があり、期待されてきた磁石材料である。しかし、この 1-12 型化合物の結晶構造安定化のためには、第 3 成分である Ti_x($x \geq 1$)が必要であった。そのため、 J_s が低下していた。本研究では、1-12 型化合物における、Fe(TM)副格子への Co 原子置換及び希土類(R)副格子への Zr 原子置換³⁻⁵⁾と、それらの最適化により、 α (Fe,Co)相をほとんど含まず、従来よりも高特性の 1-12 型化合物(安定化元素量 Ti_x, $x < 1.0$)の調製に成功した⁶⁾。最適化した組成物としては、以下のものである。



現段階の研究の課題は、上記材料物質の保磁力(H_c)の発現方法を見出すことである。ボールミル粉砕法や熱間加工法^{*}では、発現する保磁力は比較的小さい。

そこで、本研究では、上述の研究結果を踏まえて、超急冷粉体を熱処理して微細 1 次粒子を結晶化させ、高保磁力粉体を得るための研究を行った。また、保磁力が発現した試料では、その発現機構も考察する。

2. 実験と結果

2.1 試料

本研究では、以下に示す 4 種類の超急冷磁石材料を、株式会社三徳にて依頼し、作製した。

- (1). (Sm_{0.8}Zr_{0.2})_{1.04}(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{11.3}Ti_{0.7} (RT_{11.4})
- (2). (Sm_{0.8}Zr_{0.2})_{1.1}(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{11.3}Ti_{0.7} (RT_{10.9})
- (3). (Sm_{0.8}Zr_{0.2})_{1.27}(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{11.3}Ti_{0.82} (RT_{9.5})
- (4). (Nd_{0.8}Zr_{0.2})_{1.1}(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{11.3}Ti_{0.7} (RT_{10.9})

希土類 R=Sm(以下 Sm 系)の試料は 3 種類、R=Nd(以下 Nd 系)は 1 種類である。R=Sm 系の試料については、希土類サイトにある元素 R(Sm,Zr)と遷移金属サイトにある元素 T(Fe,Co,Ti)の比(R:T、以下 RT 比)を変えたものを 3 種類用意した。

2.2 方法

上記試料を結晶化させるために、ゴールドイメージ炉を用いて、Ar ガス中で各熱処理条件(575°C-950°C/(1min-

4hr)により、熱処理を行った。その後、Sm 系試料は平均粒径 32 μm に粉砕した。Nd 系試料は平均粒径 20 μm に粉砕を行った後、窒化処理(350°C-425°C/24hr)を行った。その後、X 線回折測定(XRD)と振動試料型磁力計測定(以下 VSM)、電子線マイクロアナライザ、電子顕微鏡観察、原子間/磁気力顕微鏡(以下 AFM/MFM)による測定、解析をおこなった。また、 J_s と H_a の正確な測定には、大きな磁場を印加して磁化測定を行い LAFS 法で測定する必要があるため、基本組成である RT_{10.9}試料のみ解析を行った。

2.3 結果

図 1 に RT_{10.9}と RT 比を変化させた 2 試料の、熱処理前の試料と、各 30 分熱処理させた試料の熱処理温度と XRD を示す。左から順に、(a)RT_{9.5}、(b)RT_{10.9}、(c)RT_{11.5}組成の 3 試料である。また、XRD 図形中、最上段から、950°C/30min、850°C/30min、750°C/30min、熱処理前の試料の XRD である。また、上から 5 段目は SmFe₉(1-9)相、6 段目は 1-12 相の、XRD の強度と回折角度のみを、縦軸に棒状に表示したものである。初めに相として出現するのは 1-9 相であり、

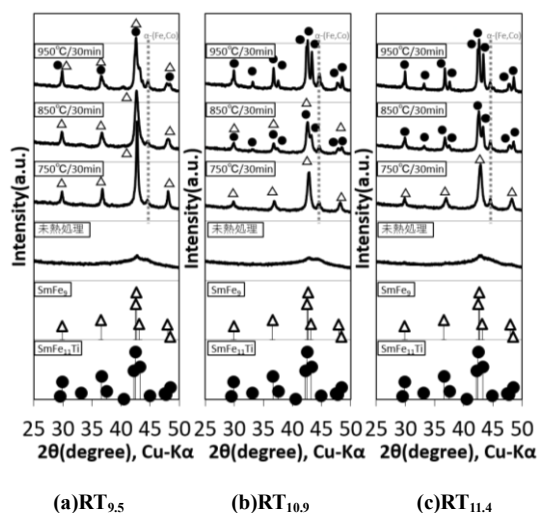


図 1 Sm 系 30 分熱処理試料の温度と XRD

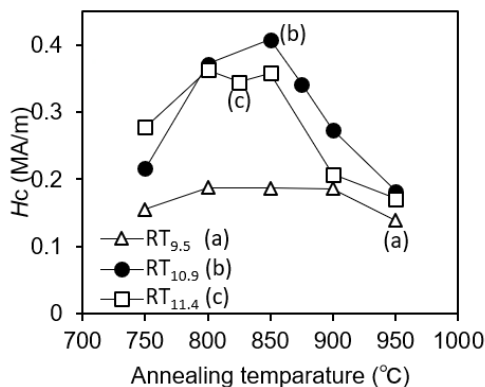


図 2 Sm 系 30 分熱処理試料の H_c と熱処理温度

より高温で長時間熱処理されると 1-12 相が出現してくる。また、Sm 組成に富む試料(RT_{9.5})では、1-12 相の出現が、より高温側かつ長時間の熱処理になる傾向があることを確認した。

次に、図 2 に VSM により測定した熱処理温度の異なる各試料の保磁力を示す。まず、RT_{9.5} 試料群(a)では熱処理温度に関係なく、保磁力が小さい(他試料の約 50%)。RT_{10.9}, RT_{11.4} 試料群(b,c)については、熱処理温度の上昇につれて、発現する保磁力は向上し、30 分熱処理試料では (b)の 850°C 処理試料で最大保磁力(0.4 MA/m)が発現した。さらに処理温度を上昇させると、保磁力は低下し、950°C 熱処理試料では最大保磁力の 50~70% となった。

3. 考察

磁石材料の物理モデルとして、単磁区粒子の回転磁化に基づいた、Stoner-Wohlfarth モデルがある。つまり、磁石の保磁力は、異方性磁場の強さに比例する。

$$H_c \propto H_a$$

図 3 に、RT_{10.9} 試料における H_c と H_a の関係を示す。 H_c が最大となるのは 1-9 相と 1-12 相の混相である。しかし、高温、長時間の熱処理で 1-12 相単相では、高い H_a を発現する。今回の実験では、1-9 相単相から 1-9 相と 1-12 相の混相までの、 $H_a < 5.5$ MA/m の試料群には上記物理モデルが適応可能である。しかし、 $H_a > 5.5$ MA/m になると、 H_c が減少し、このモデルでは適用できない。図 4⁷⁾に示したように、最大 H_c を示した混相である 850°C/30min 熱処理試料の磁区模様は、各磁区領域が独立した単磁区構造を形成している。一方、1-12 相単相である 950°C/30min 熱処理

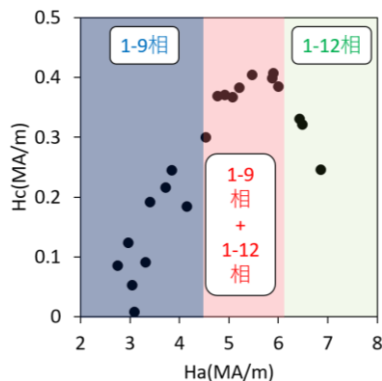


図 3 RT_{10.9} 試料の H_a と H_c

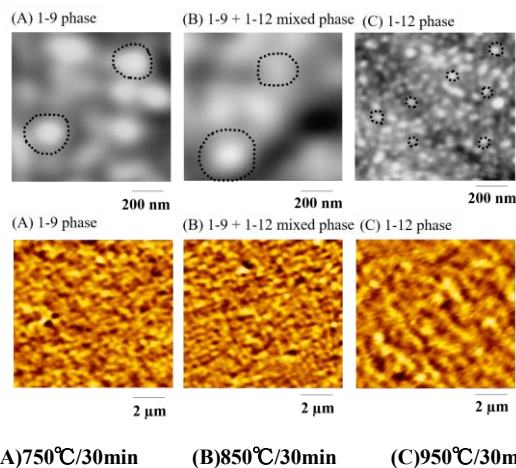


図 4 RT_{10.9} 試料の AFM 像(1 段目) MFM 像(2 段目)⁷⁾

試料の磁区模様は、各磁区領域が連なり、多磁区構造を形成していた。これら磁区構造の差異が、保磁力発現に影響しているのではないかと考えられる。

4. まとめ

1-12 型構造磁石材料超急冷試料の熱処理により保磁力の発現を試みた結果、1-9 相と 1-12 相の混相で最大保磁力を示した。1-12 単相では、多磁区状態になることで、磁壁の移動が容易になり、保磁力は低下すると考えられる。

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。終始熱心なご指導を頂いた小林久理眞教授、本研究にご協力頂いた、本研究室研究員の久野智子氏、漆畑貴美子氏、鈴木俊治博士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、有本岳史氏の実験上の多くのご助力にも深謝いたします。

文献

- 1) H.-S. Li and J. M. D. Coey : *Handbook of Magnetic Materials*, vol.6, ed. K.H.J.Buschow, pp1-83, (1991)
- 2) H. Fujii and H. Sun : *Handbook of Magnetic Materials*, vol.9, ed. K.H.J.Buschow, pp.303-404, (1991)
- 3) S. Suzuki, T.Kuno, K. Urushibata, K. Kobayashi, N. Sakuma, K. Washio, H. Kishimoto, A. Kato and A. manabe., *AIP Advances*. 4, pp.117131, (2014)
- 4) T. Kuno, S. Suzuki, K. Urushibata, K. Kobayashi, N. Sakuma, M. Yano, A. Kato and A. Manabe., *AIP Advances*. 6, pp.25221, (2016)
- 5) S. Suzuki, T.Kuno, K. Urushibata, K. Kobayashi, N. Sakuma, K. Washio, M. Yano, A. Kato and A. Manabe, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 401, pp.259-268, (2016)
- 6) 久野智子他: 日本金属学会 2018 春期講演大会概要集 (285).
- 7) 小林久理眞 他: マグネティクス研究会-永久磁石と応用-2019 講演大会概要集, MAG-19-211, pp11-15

ベンゾオキサボロール基を介したポリビニルアルコール系材料の簡便な機能化に関する研究

Simple functionalization of poly(vinyl alcohol) (PVA) system material via benzoxaborole

工藤 遥子

Yoko KUDO

1. はじめに

ポリビニルアルコール(PVA)は、世界で年間 500 万トン生産される高分子であり、食品包装フィルムや化粧品など身の回りの様々な場面で利用されている。応用分野の拡張の為、PVA の性質を制御する機能化が注目されている。しかしながら、PVA はその構造上機能化が難しく、多段階の有機反応や紫外線処理などが必要であり、結果的に高コストとなってしまう。そこで、PVA を簡便に機能化する為、ジオール基と可逆的に共有結合を結ぶ事ができるベンゾオキサボロール基に着目し、高分子の設計・合成を行った。ベンゾオキサボロール基は、近年注目されている化合物であり、pH7.4 のりん酸緩衝生理食塩水中にて、一般的なフェニルボロン酸と比較し、ジオールと強く相互作用を発揮することが報告されている。ベンゾオキサボロール基含有高分子は、共重合により温度応答性や pH 応答性などの機能を選択でき、PVA と混合するのみで、その機能が PVA に付与される(Fig. 1)。

2. 実験方法

モノマーとして 5-methacrylamido-1,2-benzoxaborole (MAAmBO)、di(ethyleneglycol)methyl ether methacrylate (MEO₂MA)、oligo(ethylene glycol)methyl ether methacrylate

(OEGMA), [2-(Methacryloyloxy)ethyl]trimethyl ammonium chloride (METAC), methacrylic acid (MAAc)を用い、共重合体を合成した。合成した共重合体の物性解析を行い、合成した共重合体と PVA を混合することで機能性 PVA フィルムを得た。機能性 PVA フィルムの解析・評価を行った。

3. 結果と考察

3-1 温度応答性フィルム評価

MEO₂MA および OEGMA を有する共重合体は、温度応答性を示すことが期待される。Poly(MEO₂MA) および poly(OEGMA)は、それぞれ約 28、90°C を境にして、水和/脱水和を可逆的に発揮する LCST を有する。各共重合体の pH2, 12 条件での LCST を測定したところ、pH2 において LCST を示した。一方、pH12 において、LCST は観測されなかった。ベンゾオキサボロール基の pKa は約 7.2 であり、pH12 の条件にて MAAmBO はカチオンのように帯電している。この静電的反発により、高分子の脱水和が抑制され、LCST を示さないことが考えられる。以上の結果より、各種共重合体は温度応答性および pH 応答性を発揮することが示唆された。

3-2 温度応答性フィルムの物性解析

フーリエ変換赤外分光光度計(FT-IR)により、各フィルムに

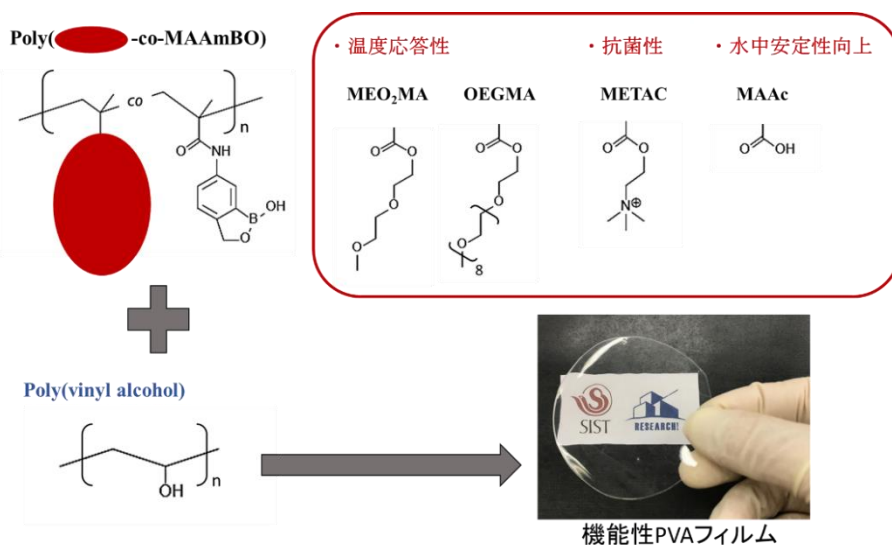


図1 ベンゾオキサボロール基を介した PVA フィルムの機能化

含有される官能基を測定した。各フィルムにおいて、PVAの単独フィルムにはみられない共重合体由来のC=O基に起因するピークが観測された。

各フィルムの融点(T_m)および、それに伴うエンタルピー値を示差走査熱量計(DSC)により評価した。PVA単独フィルムと比較し、各フィルムの T_m 値およびエンタルピー値が減少した。これらの結果は、共重合体との混合によりPVAの結晶度が低下したことが示唆される。興味深いことに、 T_m およびエンタルピー値の減少傾向は、pH12におけるフィルムの水中での残存率と近似した。

また、ヒト肝癌由来(HepG2)細胞を用い、各フィルムの細胞毒性を評価した。MTT試験により、全てのフィルムにおいて細胞生存率は70%以上であり、比較的細胞毒性が低いことが明らかになった。

3-3 温度応答性フィルムの水中安定性評価

PVAと温度応答性共重合体を1:1(wt)の比率にて混合した水溶液を調製し、乾燥させることで目的のフィルムを得た。各フィルムをpH12, 2の水溶液中に25°Cで24時間浸漬し、残存率を測定することで水中安定性を評価した(Fig.2)。Poly(MEO₂MA-co-MAAmBO)/PVAフィルムにおいて、pH12と比較し、pH2の方が高い残存率を示すことが観察された。Poly(MEO₂MA-co-MAAmBO)はpH2にて、それぞれ19および23°CにLCSTを有する。実験条件である25°Cでは疎水的(脱水和)であり、疎水的相互作用により高い残存率を示したと考えられる。一方、pH12ではLCSTを示さず親水的であり、PVAと結合したpoly(MEO₂MA-co-MAAmBO)が水中へ分散する為に低い残存率を示したと考えられる。実験条件(25°C)ではpHに関わらず親水性を示すpoly(OEGMA-co-MAAmBO)/PVAフィルムは、MEO₂MAのものと比較して、pHによる残存率への影響が少ないことが観察された。以上の結果より、共重合体の温度応答性を、PVAフィルムの水中安定性を制御するトリガーとして付与することに成功した。しかしフィルムの一

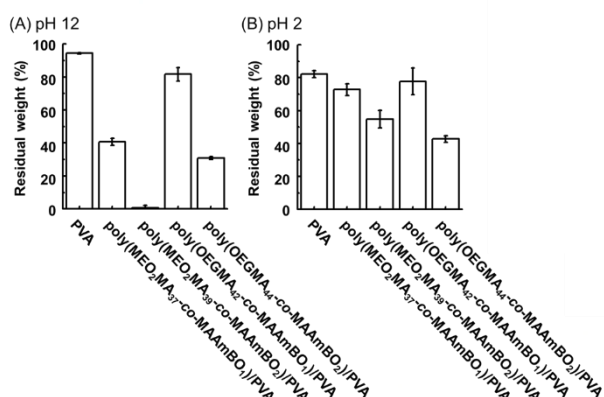


Figure 2 Residual weights of the immersed films in (A) pH 12 NaOH aq., (B) pH 2 HCl aq. for 24 h at 25°C.

部が溶解してしまうといった問題点があった。

3-4 抗菌性フィルムの調製と水中安定性評価

そこで、水中で溶解しないフィルムを調製する為、PVAのヒドロキシル基とカルボキシル基の架橋に着目した。新規にpoly(METAC-co-MAAc-co-MAAmBO)を合成した。各ユニットの役割は、カチオン性基による抗菌性(METAC)、架橋1(MAAc)、架橋2(MAAmBO)であり、上記と同様の手法を用いてPVAに抗菌性の機能を付与することを目的とする。ジオール基とベンゾオキサボロール基の可逆的な架橋構造に、MAAc基とヒドロキシル基の架橋構造が加わり水中での安定性と機械的な強度の向上が期待される。合成した共重合体をPVAと混合し、135°Cで4時間熱架橋した。共重合体とPVAの混合比を変えた各フィルムの水中安定性を評価した。興味深いことに、80°Cの水に3時間浸漬しても、共重合体が25, 50wt%含有されるフィルムはほぼ100%の残存率を示した。また共重合体の混合比が増加するとフィルムの膨張率は減少した。

3-5 抗菌性フィルムの抗菌性評価

グラム陽性菌である枯草菌を用い、マクファーランド比濁法によりフィルムの抗菌性を評価した。液体LB培地にフィルム(1cm×1cm)を3枚入れ、枯草菌と共に37°Cにて培養した。1時間ごとに濁度を測定した結果、作製した抗菌性フィルムはコントロールと比較し、抗菌性を示した。また、共重合体の混合比が増加すると強い抗菌性を示すことが明らかとなった。濁度測定後のフィルムをイオン交換水で洗浄し、走査電子顕微鏡(SEM)で観察したところ、フィルムの表面に枯草菌が付着していることが確認できた。この付着はフィルム表面のカチオン性と細菌表面のアニオン性による静電相互作用に菌すると考えられる。

4. 総括と今後の展望

PVAフィルムに温度応答性・pH応答性・抗菌性を簡便に付与することに成功した。本技術を用いることで、光や磁場、分子濃度など別の機能性をPVAフィルムへ付与することができる。機能性PVAフィルムの架橋構造により、水への溶解性を制御することにも成功している。さらに機能性として抗菌性を有するPVAフィルムを開発することにも成功した。抗菌性フィルムはグラム陰性菌である枯草菌に対し抗菌性を示した。これらの機能性フィルムは、ドレッシング材(創傷被覆材)や食品包装などへの応用が期待される。

文献

- 1) Y. Kudo, J. One, Y. Kotsuchibashi, Polymer 175 (2019) 1-7.

カチオン性高分子の構造制御と抗菌性の発揮に関する研究

Cationic copolymer with controlled structures for antimicrobial properties

森 彦光

Hiromitsu MORI

1. はじめに

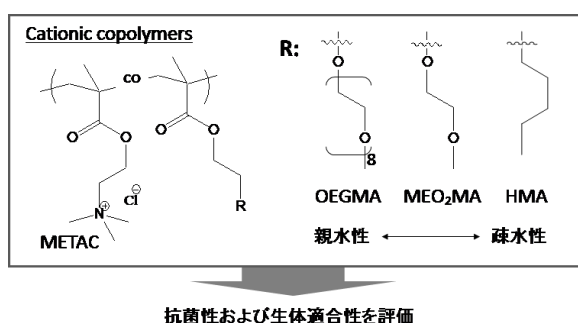


Figure 1. Structures of cationic METAC-based copolymers.

抗生物質に対して耐性を持つ耐性菌の出現は、人類にとって脅威に成り得る。例えばメチシリン耐性黄色ブドウ球菌 (MRSA) は、米国においてヒト免疫不全ウイルス(HIV)よりも多くの死者を出している¹⁾。カチオン性高分子による抗菌は、静電的相互作用と疎水的相互作用による菌の物理的な膜破壊に起因し、耐性菌が出現しにくい。また、長時間の殺菌性、限定的な副作用、化学的安定性の高さ、不揮発性、皮膚から透過しない、などの優位性から注目されている²⁾。本研究室ではこれまでに、カチオン性を有する[2-(methacryloyloxy)ethyl]trimethylammonium chloride (METAC)をベースとした高分子を合成し、MRSAを含む様々な細菌に対し抗菌性を示すことを明らかにしてきた²⁾。本研究では高分子の構造に着目し、METACと各種モノマーを共重合することで、種々の構造による抗菌性の向上および生体適合性について検討する(Fig. 1)。

2. 実験方法

2.1 カチオン性高分子の合成

モノマーとして METAC、di(ethyleneglycol)methyl ether

methacrylate (MEO₂MA)、oligo(ethylene glycol)methyl ether methacrylate (OEGMA)および heptyl methacrylate (HMA)、ラジカル開始剤として 4,4'-Azobis(4-cyanovaleric Acid) (ACVA)、可逆的付加開裂連鎖移動(RAFT)剤として 4-cyano-4-(phenylcarbonothioylthio)pentanoic acid (CTP)を用いて、メタノールまたは水/メタノール混合溶媒中、60℃で 20 h 反応を行った。反応後、水/エタノール透析(分画分子量 3500Da, 3 日間)によって精製を行った。回収した高分子は ¹H 核磁気共鳴 (NMR)分光法およびゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)によって構造の解析を行った。

2.2 抗菌試験

各高分子の *Bacillus subtilis* 168 株、*Escherichia coli* JM109 株、*Agrobacterium radiobacters* NBRC 15188 株、*Corynebacterium glutamicum* NBRC 12168 株に対する最小発育阻止濃度(MIC)を液体希釈法を用いて評価した。高分子を LB 培地で目的濃度の 2 倍濃度に希釈し、96well プレーートの各ウェルに 50 μ l ずつ分注した。0.5MF(約 1.5×10^8 CFU/ml)に調製した細菌懸濁液を、150 倍に希釈し、各ウェルに 50 μ l 添加した。37℃で 24h 静置培養後、マイクロプレートリーダーを用いて 600 nm の吸光度を測定した。

2.3 細胞毒性試験

各高分子のヒト肝癌由来細胞(HepG2)に対する細胞毒性を MTT 試験により評価した。約 7.5×10^4 cells/ml に調製した HepG2 細胞を 24well プレーートの各ウェルに 1 ml ずつ播種し、約 24 時間培養した。各ウェルの培地を除去した後、培地で希釈した高分子を 1 ml ずつ分注し、約 24 時間培養した。培地を交換し、MTT 試薬を 20 μ l 添加して 3 時間培養した。培地を除去した後、各ウェルに DMSO を 600 μ l 加え、570 nm の吸光度を測定した。コントロールと比較して細胞生存率が 50%低下した濃度を 50%致死濃度(LC₅₀)とした。

2.4 オクタノール/水分配係数(logPow)の測定

Table 1. Characterization of cationic copolymers

Sample	METAC Content (mol%)	M _n (g/mol)	M _w /M _n (-)	MIC against <i>B. subtilis</i> (μ g/ml)	MIC against <i>C. glutamicum</i> (μ g/ml)	MIC against <i>E. coli</i> (μ g/ml)	MIC against <i>A. radiobacter</i> (μ g/ml)	LC ₅₀ against HepG2 cell (μ g/ml)
p(METAC) ₅₀₂	100	104600 ^a	1.07	123	-	>10000	-	>1000
p(METAC) ₃₉₁	100	81400 ^a	1.33	123	-	>10000	-	>1000
p(METAC) ₁₃₅	100	28400 ^a	1.14	123	< 123	>10000	>10000	>1000
p(METAC ₇₆ -co-MEO ₂ MA ₂₂)	78	20200 ^a	1.12	123	370	>10000	>10000	>1000
p(METAC ₁₂₀ -co-MEO ₂ MA ₁₃₅)	47	50600 ^a	1.14	>10000	-	>10000	-	>1000
p(METAC ₁₆ -co-MEO ₂ MA ₇₁)	18	16800 ^b	1.24	>10000	-	>10000	-	>1000
p(METAC ₁₅₄ -co-OEGMA ₄₄)	78	53000 ^a	1.43	>10000	-	>10000	-	>1000
p(METAC ₃₈ -co-OEGMA ₃₈)	50	26100 ^b	1.30	>10000	-	>10000	-	>1000
p(METAC ₆ -co-OEGMA ₃₅)	15	18200 ^b	1.36	>10000	-	>10000	-	>1000
p(METAC-co-HMA)-1	81	-	-	123	< 123	370	>10000	250
p(METAC-co-HMA)-2	38	-	-	370	-	1111	-	125
p(METAC-co-HMA)-3	13	-	-	-	-	-	-	-

a)GPC 溶媒に酢酸緩衝液を使用、b)GPC 溶媒に DMF を使用

0.5 mg/mL に調製した高分子水溶液 2 mL とオクタノール 2 mL を混合し、25°C、200 rpm で 16 時間震盪した。相分離するまで静置した後、水相からサンプリングした試料を 5 倍希釈し、250-500 nm の吸光度を測定した。検量線から水相濃度を算出し、 $\log P_{ow}$ を求めた。

2.5 高分子水溶液-リン脂質含有油相界面の界面張力測定

DM-501 (協和界面科学) を使用し、懸滴法を用いて測定した。内径 0.4mm(22G)の針を付けたシリンジに、100 mM リン酸水素ジ(2-エチルヘキシル)(DEHPA)または 0.25 mM レシチン(16:0-18:2 PC 換算)を含むニトロベンゼンを入れ、石英セル (2×2×3 cm) に入った高分子水溶液の水面から 1 cm になるように針の先端を挿入し、油滴を懸下した。その後、 d_s/d_e 法により界面張力を算出した。

3. 結果と考察

3.1 カチオン性高分子の合成

カチオン性高分子 p(METAC)および METAC との各共重合体を RAFT 重合により合成した。それぞれの組成は ¹H NMR により解析し、仕込み比と同等であることが観測された。GPC 測定による分子量および分子量分布を Table 1 に示す。各共重合体は組成により溶媒への溶解性が異なる為、GPC 溶媒として *N,N*-dimethylformamide (DMF)および酢酸緩衝液を用いた。分子量の標準曲線はポリエチレングリコールを用いて作成した。¹H NMR および GPC の値から各種モノマーのユニット数を算出した(例 p(METAC)₅₀₂)。分子量分布は 1.07~1.43 であり、比較的狭い値を有することから重合がリビング的に進行したことが示唆される。今後、p(METAC-co-HMA)の GPC 測定を、優れた溶解性を持つ 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol を用いて行う予定である。

3.2 抗菌試験および細胞毒性試験

合成した共重合体の各細菌に対する MIC を Table 1 に示す。結果として、p(METAC)₅₀₂, p(METAC)₃₉₁, p(METAC)₁₃₅ の各細菌に対する MIC への分子量依存性が観測されなかった。興味深いことに、グラム陽性菌(*Bacillus subtilis* と *Corynebacterium glutamicum*)とグラム陰性菌(*Escherichia coli* と *Agrobacterium rhizogenes*)間で MIC に大きな差が観測された。これは、遊離リポ多糖の存在下で高分子の抗菌性が低下する³⁾という報告から、グラム陰性菌外膜由来のリポ多糖が関与していると考えられる。また生体適合性が高いエチレングリコール鎖を含有する MEO₂MA 及び OEGMA との共重合体は p(METAC)が持つ抗菌性を低下させる傾向が観測された。これはエチレングリコール鎖による親水性および非特異的な吸着の抑制によるものと考えられる。疎水性ユニットである HMA を含有する共重合体は *E. coli*(370 μg/ml)に対しても高い抗菌性を示す事が観測された。p(METAC)₁₃₅ の 1000 μg/ml における細胞生存率はコントロールと比較して差異が無かったのに対し、HMA を含有する共重合体は細胞生存率を低下させた。これは、HMA の疎水性に起因するものと考えている。これらの結果は、生物活性が高分子の構造によって影響を受ける事を示唆する。

3.3 分配係数および界面張力

p(METAC)₁₃₅、p(METAC)_{120-co-MEO₂MA₁₃₅}、p(METAC-co-HMA)-2 の $\log P_{ow}$ はそれぞれ -1.15、-0.95、-1.07 であり、いずれも親水的な数値を示した。これは、高分子が自由な立体配座を取ることができ、疎水基を覆い隠すことによって水溶化したものと考えている。高分子水溶液-ニトロベンゼンの界面張力と純水-ニトロベンゼンの界面張力に有意な差はなく、高分子は油水界面に影響を及ぼさないことが示唆された。一方、懸滴相にアニオン性リン脂質のモデル化合物である DEHPA を加えた系では、高分子水溶液-油相界面における界面張力の低下が観察された。また、懸滴相に両性イオン性リン脂質を主成分とするレシチンを加えた系では、高分子水溶液-油相界面における界面張力の低下は小さく、リン脂質の電荷によって高分子との相互作用が異なることが示唆された。

4. まとめと今後の展望

様々な分子量およびモノマー組成を持つ種々のカチオン性高分子を合成し、生物活性の評価を行った。分子量が異なる 3 種の p(METAC)において、分子量に依存せずグラム陽性菌に対し高い抗菌性を示した。また、生体適合性モノマーである MEO₂MA および OEGMA との共重合により MIC 値が上昇する傾向を示した。疎水的な HMA を共重合することで、グラム陰性菌に対しても高い抗菌性を示す事が観測されたが、ヒト細胞に対しても毒性を示した。p(METAC)₁₃₅および p(METAC)_{76-co-MEO₂MA₂₂}は細菌選択的な毒性を示し、抗菌材料としての応用が期待される。生物活性が異なる 3 種の高分子において、 $\log P_{ow}$ に顕著な差は見られなかった。アニオン性リン脂質のモデル化合物である DEHPA を含む油滴を高分子水溶液に曝露した際、界面張力の低下が観測され、カチオン性高分子が負電荷を持つリン脂質に選択的に作用することが示唆された。当日は、MRSA や緑膿菌(*Pseudomonas aeruginosa*)への抗菌性についても発表する。

文献

- 1) R.M. Klevens, M.A. Morrison, J. Nadle *et al.*, "Invasive methicillin-resistant *Staphylococcus aureus* infections in the United States", *J. Am. Med. Assoc.*, **298** (2007) 1763.
- 2) T. Shiga, H. Mori, K. Uemura *et al.*, "Evaluation of bacteriocidal and fungicidal activity of a poly([2-(methacryloyloxy)ethyl] trimethyl ammonium chloride)(poly(METAC))- based materials", *Polymers*, **10** (2018) 947.
- 3) S. Lam *et al.*, "Combating multidrug-resistant Gram negative bacteria with structurally nanoengineered antimicrobial peptide polymers", *Nat. Microbil.*, **2016**, 1, 16162.

脱酸素的フッ素化剤を用いた新しい有機合成反応の開発

Development of new organic synthesis reaction using deoxygenating fluorinating agent

仲倉 佳那

Kana NAKAKURA

1. はじめに

ジエチルアミノ硫黄トリフルオリド (DAST) は脱酸素的フッ素化試薬群のプロトタイプである¹⁾。当研究室ではこれまでに DAST を用いたフッ素化反応の開発をしており、シクロプロピルシリルエーテルに DAST を反応させることで、環開裂フッ素化反応が進行することを見出していた²⁾。さらに、2 位置換シクロプロピルメタノールと DAST の反応では、2 位置換基が電子供与性芳香族である場合に、シクロプロパン環が開裂し、フッ素原子が導入されたホモアリルフロライド体が生成する。この反応は、カルボカチオン経路で反応が進行することを見出されている³⁾。今回、シクロプロパン環の置換基の位置に着目し、1 位置換シクロプロピルメタノールと DAST の反応を検討した。また、カルボカチオン中間体を経る DAST の反応をアセトニトリル溶媒中で行えば、アセトアミド化できるのではないかと考え、反応の検討をした。

2. 第一章 1 位置換のシクロプロピル類の環拡大反応

1 位置換のシクロプロピルメタノールをジクロロメタン溶媒中で DAST を反応させると、シクロプロパン環がシクロブタン環に拡大し、フッ素原子が 1 つ導入された化合物が生成することを見出した (図 1)。

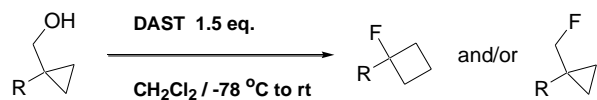


図 1 1 位置換シクロプロピルメタノールの反応

環拡大反応の推定反応機構は、2 種類の機構を考察している。1 つ目はカルボカチオンを経る S_N1 型の反応で、2 つ目は環拡大とフッ素導入が同時に起こる反応である (図 2)。

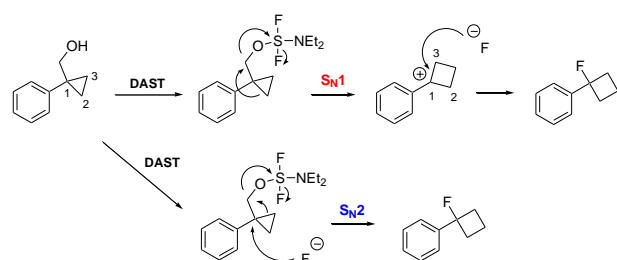


図 2 1 位置換の推定反応機構

また、1 位置換のシクロプロピルカルバルデヒドにジ

クロメタン溶媒中で DAST を反応させると、シクロブタン環に拡大し、フッ素原子が 2 つ導入された化合物が生成することを見出した (図 3)。

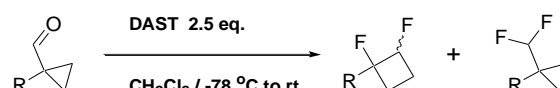


図 3 1 位置換シクロプロピルカルバルデヒドの反応

3. 第二章 2-Fluoro-4,4'-dipropylbicyclohexyl の合成

当研究室の石原は 4, 4'-dipropylbicyclohexyl-2-one (3HKH3, **16**) を還元し、フッ素化をすることで (1*S*,1'*S*,2*R*,4*R*,4'*S*)-2-fluoro-4,4'-dipropylbicyclohexyl (**18a**) を合成⁴⁾し、これは液晶性を示す有用な化合物であることを見出していた⁵⁾。しかし、石原の方法の還元では立体選択性がほとんどなく、**17a** の収率が 50% と低かった。そこで、還元剤を LiAlH₄ に変更し -60 °C で反応させたところ、**17a** の収率を 86% まで、向上させることに成功した。

17a のフッ素化も検討したが、従来の DAST を用いる方法が最も収率が良いことがわかった (図 4)。

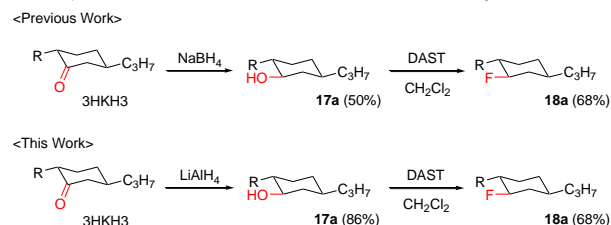


図 4 従来法と本作の方法

また、フッ素化の反応でアセトニトリル溶媒中で DAST を反応させると、アセトアミド化することを見出した (図 5)。

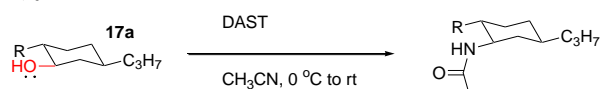


図 5 17a のアセトニトリル溶媒中の反応

これは反応中間体にカルボカチオンが形成されていることで起こると考えている (図 6)。

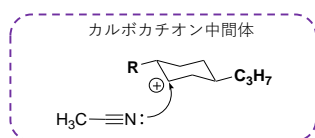


図6 カルボカチオン中間体

4. 第三章 2位置換のシクロプロピル類のアセトアミド化

2位置換シクロプロピルメタノールをアセトニトリル溶媒中で DAST を反応させると、シクロプロパン環が開裂し、アリルアセトアミド化した化合物が生成することを見出した (図7)。この反応は、2位の置換基の影響によって、環開裂アミド化が起こる場合と、環開裂フッ素化が起こる場合があることがわかった。

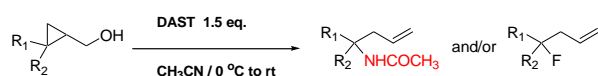


図7 2置換シクロプロピルメタノールの反応

アセトニトリルの代わりに、イソブチロニトリルを用いて反応を行った。イソブチロアミド体が 81%と高収率で得られた (図8)。

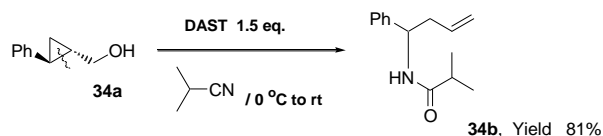


図8 イソブチロニトリル溶媒中の反応

アセトアミド化が進行した反応機構を考察する (図9)。アルコールの酸素に DAST が配位することで、脱離能の高い中間体を形成する。脱離することで、C1—C2の結合が切れ環開裂が進行し、C1にカルボカチオンを形成する。その後、溶媒アセトニトリルの窒素のローンペアがカルボカチオンを攻撃する。加水分解することでアセトアミド体が生成していると考えられる。

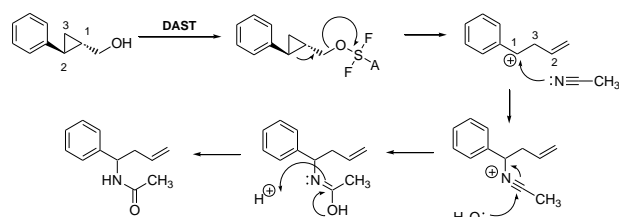


図9 2位置換の推定反応機構

また、2位置換シクロプロピルカルバルデヒドに対して、アセトニトリル溶媒中で DAST を反応させると、シクロプロパン環が開裂し、アセトアミド基とフッ素原子が1つずつ導入した化合物を生成することを見出した (図10)。アリル基、アミド基およびフッ素置換基を一度に形成する合成反応は全くないため、有機合成化学上有用であると考えている

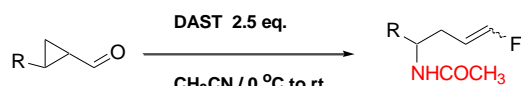


図10 2位置換シクロプロピルカルバルデヒドの反応

5. 第四章 シクロプロピルシリルエーテル類のアセトアミド化

シクロプロピルシリルエーテル類に対し DAST をジクロロメタン溶媒下で反応させると、アリルフロライド類が得られることが報告されている¹⁾。私はこの反応をアセトニトリル溶媒下で行うと、フッ素化体は全く得られず、アセトアミド体が得られることを見出した (図11)。

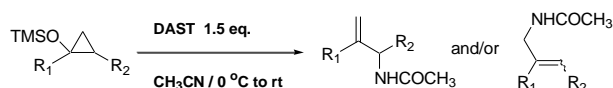


図11 シクロプロピルシリルエーテルの反応

アセトアミド化が進行した反応機構を考察した (図12)。シリルエーテルの酸素に DAST が配位することで、脱離能の高い中間体を形成する。脱離することで、C2—C3結合が切れて、環開裂が進行し、C2にカルボカチオンを形成する。溶媒のアセトニトリルの窒素のローンペアがカルボカチオンを攻撃する。その後加水分解することでアセトアミド体が生成していると考えられる。

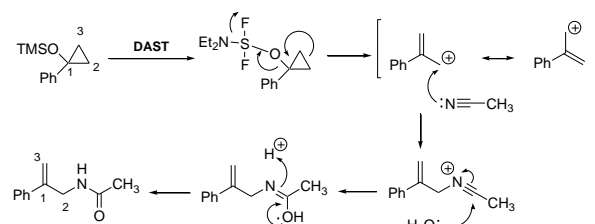


図12 シリルエーテルの推定反応機構

文献

- 1) Kirihara, M.; Ogata, T.; Itou, A. Naito, S.; Kishida, M.; Yamazaki, K.; Tabata, H.; Takahashi, H., *Chem. Lett.*, 2013, 42, 1377.
- 2) a) M. Kirihara et al. / *Chem. Commun.* 1996, 1103-1104, b) M. Kirihara et al. / *Tetrahedron Letters* (2003), 44, 3777-3780
- 3) 静岡理科大学 理工学研究科 材料科学専攻 吉川葉 2017年度 修士論文
- 4) 静岡理科大学 理工学部 物質生命科学科 石原尚拓 2016年度 卒業論文
- 5) 未発表データ

新しい結合切断反応の開発研究

Bond cleavage reaction for organic synthesis

齋藤 克哉

Katsuya SAITO

1. はじめに

結合切断反応は有機合成において重要であり、プラスチックごみなどの廃棄物の分解においても有用である。しかし C-O-C 結合や C-C 結合は比較的安定で、この結合切断を制御することは難しく、結合を形成する反応と比べると例が少ない。また、従来の結合切断反応は、不安定で危険な試薬や、強力な条件を必要とする場合が多く、大量合成の観点からは問題があった。そのため、過激な条件、または危険な試薬を用いない結合開裂反応の開発は重要である。今回筆者は有機合成を志向した結合切断反応の研究開発として、C-O 結合の切断による医薬品中間体の合成と、次亜塩素酸ナトリウム五水和物を用いた酸化的 C-C 結合切断反応の開発について報告する。

2. C-O 結合の切断による医薬品中間体の合成

4-Pentyn-1-ol は医薬品原料として有用な物質である。これは 2-(chloromethyl)tetrahydrofuran に対して *n*-BuLi を反応させ C-O 結合と C-Cl 結合を切断することによって合成できる¹⁾。この反応は *n*-BuLi が強塩基として働き、E2 反応で開裂が 2 回おき、アルキンが生じる(図 1)。

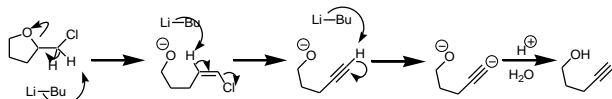


図 1. 4-pentyn-1-ol の合成メカニズム

しかし、従来法では -78°C という極めて低温で行う必要があり、工業的合成品としては問題があった。反応温度を 0°C 程度にすることができれば、製造コストを大幅に下げることが可能であるが、この条件で反応させると副生成物が生じ、収率良く目的物が得られないことが分かっていた。そこで 0°C 下で副生成物が生じない条件を見つけるべく研究に着手した。

著者は副生成物は、溶媒の THF が *n*-BuLi と反応して生じていることをつきとめ、溶媒を THF から他のエーテル溶媒に変更することで、0°C でも副生成物が生じないことを見出した。エーテル溶媒としては *t*-ブチルメチルエーテルが最適であり、収率 94% で目的物を合成することができた(図 2)。

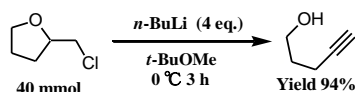


図 2. 4-pentyn-1-ol への効率的変換

著者はこの条件を 2-(bromomethyl)tetrahydrofuran に応用すると、4-penten-1-ol が得られることも見出した。この反応の機構は前述のものとは異なり、金属-ハロゲン交換反応によって進行する(図 3)。だが、この反応は収率が低く

副生成物が多く生じるという問題があった。

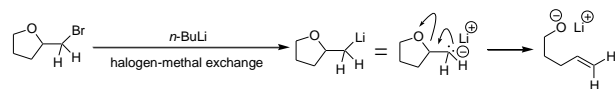


図 3. 4-penten-1-ol の合成メカニズム

n-BuLi は金属-ハロゲン交換以外にも強塩基として作用する。筆者は副生成物が生じる原因は金属-ハロゲン交換反応以外の反応が競合しているからであると考えた。そこで、強塩基として機能しない金属リチウムを直接反応させることで、この問題が解決できると考えた。2-(bromomethyl)tetrahydrofuran に金属リチウムを作用させたところ 4-penten-1-ol を高収率で得ることに成功した(図 4)。

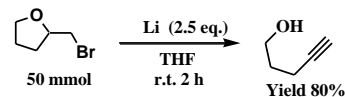


図 4. 金属リチウムを用いた 4-penten-1-ol 合成


また、この条件を 2-(chloromethyl)tetrahydrofuran に適用してみたところ、2-(bromomethyl)tetrahydrofuran と同様に 4-penten-1-ol が得られることを見出した。

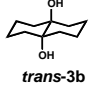
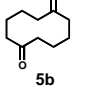
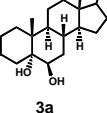
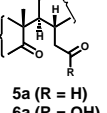
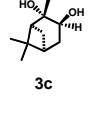
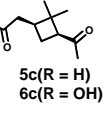
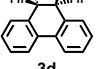
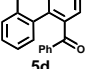
3. 次亜塩素酸ナトリウム五水和物を用いた酸化的 C-C 結合切断反応の開発

当研究室では次亜塩素酸ナトリウム五水和物(NaOCl・5H₂O)を酸化剤としたグリコール開裂を見出してきた²⁾。従来のグリコール開裂試薬 [四酢酸鉛、過ヨウ素酸ナトリウム、PhI(OAc)₂]は、環状 *cis*-glycol の開裂は容易に起こすが、環状 *trans*-glycol の開裂は進行しにくく、進行しても反応速度は遅かった。これに対して NaOCl・5H₂O を用いたグリコール開裂反応では従来法とは逆で、環状 *trans* 体の方が速く開裂することが分かっていた³⁾。この反応を新たな基質で検討するとともに、従来のグリコール開裂試薬である Pb(OAc)₄ との反応性の違いを比較した。

いずれの *trans* 体も NaOCl・5H₂O によって効率的に開裂反応を起こした。Pb(OAc)₄ を用いた場合は NaOCl・5H₂O よりも低い収率、長い反応時間を必要とした。この結果から NaOCl・5H₂O を用いたグリコール開裂は従来のグリコール開裂試薬が苦手とした *trans*-glycol を効率的に開裂する相補的な試薬であると言える(表 1)。

表 1. NaOCl・5H₂O を用いた環状 *trans*-glycol の開裂



Substrate	Products	NaOCl 5H ₂ O (3 eq.) Bu ₄ NHSO ₄ (10 mol%) CH ₂ Cl ₂ / H ₂ O r.t.		Pb(OAc) ₄ (2.2 eq.) CH ₂ Cl ₂ r.t.	
		Time (h)	Yield	Time (h)	Yield
		0.2	93%	117	33%
		0.6	89% (5a 69%) (6a 20%)	25	30% (5a only)
		0.2	93% (5c 70%) (6c 23%)	25	27% (5c trace) (6c 27%)
		0.2	quant.	3	92%

次に NaOCl・5H₂O が苦手とした環状 *cis*-glycol の開裂を効率的に進行させる方法を検討した。その結果、従来のグリコール開裂試薬である PhI(OAc)₂ や Pb(OAc)₄ を触媒として加えると、効率的に開裂反応が進行することを見出した (図 5)。

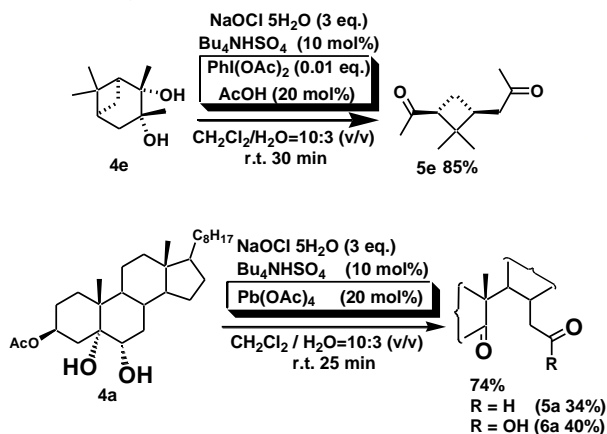
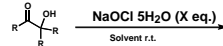














図 5. NaOCl・5H₂O を用いた環状 *cis*-glycol の開裂条件

当研究室では α -ヒドロキシケトンも NaOCl・5H₂O で酸化開裂することができることを報告している^{3,4)}。だが、この反応の詳細についてはまだわからないことが多かった。そこで、この反応に一般性があるか基質検討した (表 2)。芳香族基質や、立体障害の少ない環内にヒドロキシケトンを有する基質では開裂反応が効率的に進行した。直鎖よりも環状基質の方が反応が速い傾向が見られた。また、アルコールが三級であっても反応が進行し所望の開裂体を与えた。だが、立体障害が大きな環状基質では開裂反応が全く起こらず、塩素化が進行する結果となった (表 2)。

表 2. NaOCl・5H₂O を用いた α -ヒドロキシケトンの開裂



Entry	Substrate	X (eq.)	Solvent	time (h)	Yield (%)
1		4	CH ₃ CN / H ₂ O =10:3(v/v)	0.4	 10a (93%)
2		8	CH ₃ CN / H ₂ O / CH ₂ Cl ₂ =10:3:3(v/v/v)	21.2	 10b (quant.)
3		8	CH ₃ CN / CH ₂ Cl ₂ / H ₂ O =10:3/3(v/v/v/v)	18.8	 10a (91%)  10d (70%)
4		4	CH ₃ CN / H ₂ O =10:3(v/v)	8.7	 10f (98%)
5		4	CH ₃ CN / H ₂ O=10:3(v/v)	19.3	 11g (0%)  10g (quant.)

また、この反応の開裂メカニズムを研究し、以下に示す開裂機構が主であると示唆された (図 6)。カルボニル酸素が Cl⁺ を攻撃し塩素化し、その後二つのルートが考えられる。ルート①では開裂反応が進行し、アシリウムイオンとアルデヒドが生じる。アシリウムイオンの水とアルデヒドの迅速な酸化により所望のカルボン酸となる。ルート②は塩素化によって電子不足となったカルボニルに水酸化物イオンが攻撃、その後開裂してアルデヒドとカルボン酸を生じる。

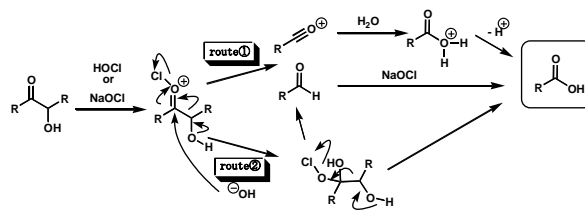


図 6. α -ヒドロキシケトンの開裂機構

次に、グリコールの酸素を窒素に置き換えた 1,2-ジアミンの酸化開裂を検討した。室温下でエタノールを溶媒として用いて反応させると収率 44% でジニトリルを得ることができた (図 7)。このような酸化開裂は全く知られておらず、筆者が初めて開発した新しい結合切断反応である。

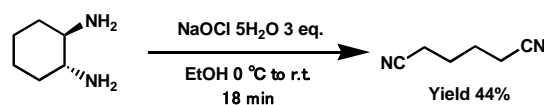


図 7. 改良した 1,2-ジアミンの開裂

文献

- 1) CN101830778A 2010.9.15
- 2) 山崎 研人 静岡理科大学大学院 理工学研究科 材料化学専攻 2014 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 材料化学専攻 2017 年度修士論文
- 4) 前島 由依 静岡理科大学 理工学部 物質生命科学科 2016 年度卒業論文

3. 機器利用状況

1. 学内利用状況

令和元年度に機器利用した研究室数， 16 研究室（平成30年度 18研究室）
平成27年度から，学内利用料金を一部変更した。

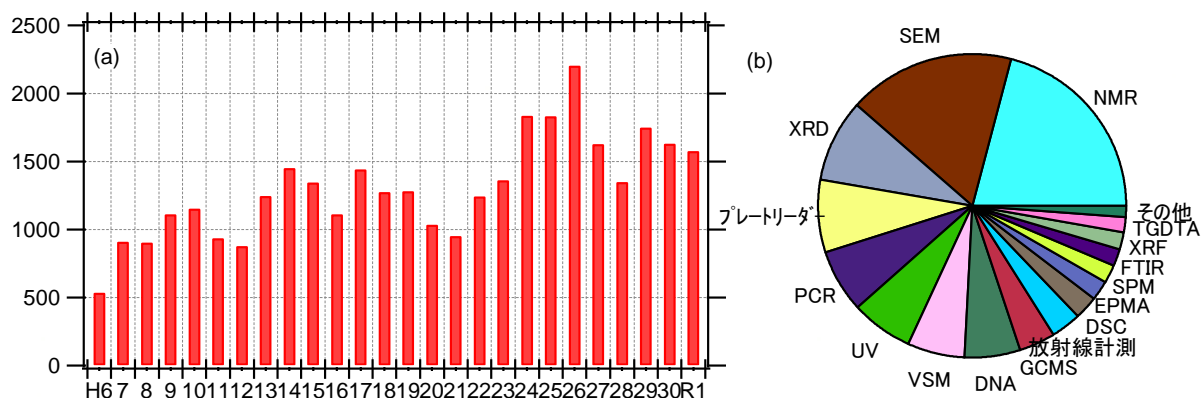


図1 (a) 学内利用件数の推移

(b) 機器別利用状況

2. 学外利用状況

令和元年度に機器利用した事業所数， 49 事業所（平成30年度 38事業所）
平成27年度から，学外利用料金を一部変更した。

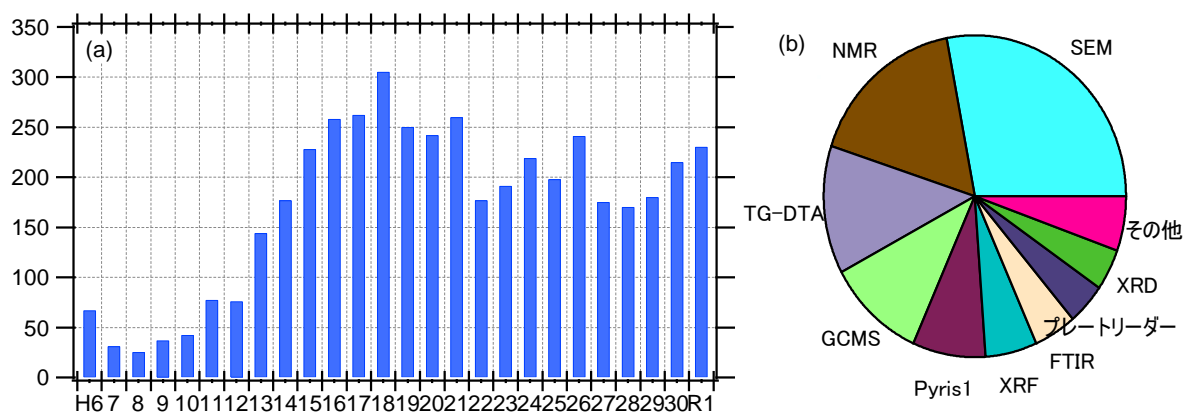


図2 (a) 学外利用件数の推移

(b) 機器別利用状況

4. 装置紹介

1. 電子線プローブマイクロアナライザー(EPMA)

【機種】 (株)島津製作所 EPMA-1720H (図1)

【原理】 EPMA は、試料表面に電子線を照射して発生した特性 X 線を検出することで、試料を構成する元素を分析する装置である。特性 X 線の分光器には、波長分散型を用いているため、エネルギー分解能が高く定量性に優れている。また、試料の欠陥や不純物を評価することができるカソードルミネッセンス測定を実施することができる。

【測定例】 図2は、金属酸化物粉末中に含まれるタンタルの元素マッピング結果である。金属酸化物粉末にはタングステンも含まれており、EPMA を用いなければ、両元素を区別して検出することはできない。図2より、タンタルは数 μm 程度の大きさで析出していることがわかる。



図1 EPMA-1720H 外観。

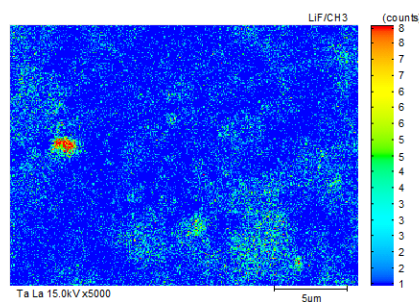


図2 タンタルの元素マッピング。

2. フーリエ変換赤外分光光度計(FTIR)

【機種】 日本分光(株) FTIR-6100 (図3)

【原理】 FTIR は、試料に赤外光を照射し、透過または反射した赤外光を検出することで、試料を構成する分子の振動・回転運動に基づいた赤外光の吸収を測定する装置である。FTIR は、干渉計とコンピュータ上でのフーリエ変換を用いることで、全波長を同時検出することができる。本装置では、一般的な透過測定の外に全反射(ATR)測定や顕微測定を実施することができる。

【測定例】 図4は、L-メントール粉末の FTIR スペクトルである。メントールを構成する官能基 (ヒドロキシル(OH)基、メチル(CH₃)基、イソプロピル(CH(CH₃)₂)基、CO 基) に対応するピークが観測されている。



図3 FTIR-6100 外観。

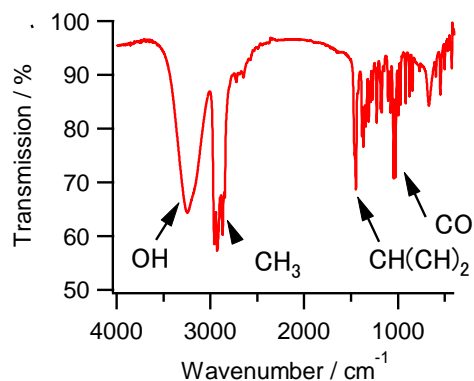


図4 L-メントールの FTIR スペクトル

5. 分析事例

1. EPMA を用いた亜鉛表面におけるナトリウム分布の観察 -干渉補正法の適用-

キーワード

- ✓ 干渉補正法
- ✓ 波長分散型 X 線分析
- ✓ 元素マッピング

装置 EPMA-1720H (Shimadzu)



はじめに

本センターが有する電子線プローブマイクロアナライザー(EPMA)を用いて、亜鉛表面のナトリウム分布を観察した事例を紹介する。ナトリウム(Na)と亜鉛(Zn)の特性エックス線 Ka, Lb のエネルギーは近傍するため(図1)、Znが多く Na が少ない試料では、Na の元素マッピングに対して、Zn の Lb 線が影響を及ぼす可能性が高い。Na の Kb 線の強度は弱すぎるため、Zn の妨害 X 線 Lb を除去する有力な手段として用いることはできない。そこで、Na の元素マッピングに対する Zn の妨害 X 線 Lb の影響を取り除くために、干渉補正法を適用した。干渉補正法は、Na の Ka に含まれる Zn の Lb 線を差し引く方法である。干渉補正後の Na Ka 線強度($I_S[\text{Na Ka corr.}]$)は、標準試料における Zn Ka と Zn Lb の強度比(β)および試料の Zn Ka 線強度($I_S[\text{Zn Ka.}]$)を用いて、次式で表される。

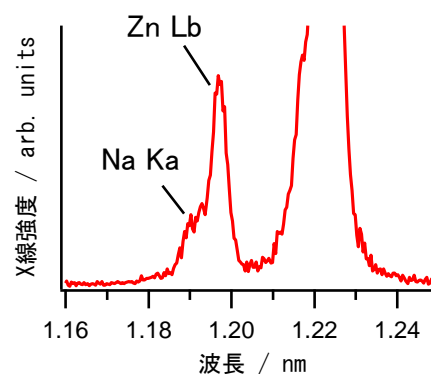


図1 Na Ka と Zn Lb 線の比較。

$$I_S[\text{Na Ka corr.}] = I_S[\text{Na Ka}] - \beta I_S[\text{Zn Ka}] \quad (1),$$

$$\therefore \beta = \frac{I_R[\text{Zn Lb}(\text{Na Ka})]}{I_R[\text{Zn Ka}]}$$

実験

亜鉛板上に、食塩水を滴下・乾燥後、測定用試料とした。元素マッピング測定を、加速電圧 15 kV、照射電流 40 nA の条件で行った。Zn 純物質を用いて、元素マッピング条件下で干渉補正法に用いる強度比 β を測定した。

結果

図2(a-c)に、Na、Cl および Zn の元素マッピング結果を示す。Na は Cl よりも広範囲に分布し

ていることがわかる。これは、Zn の妨害 X 線 Lb の影響から、観測された Na 分布は Na に加えて Zn の分布情報も有しているためと考えられる。図 2(d)は、干渉補正後の Na 分布である。Zn の妨害 X 線の影響が除去されており、Cl 分布と一致した。

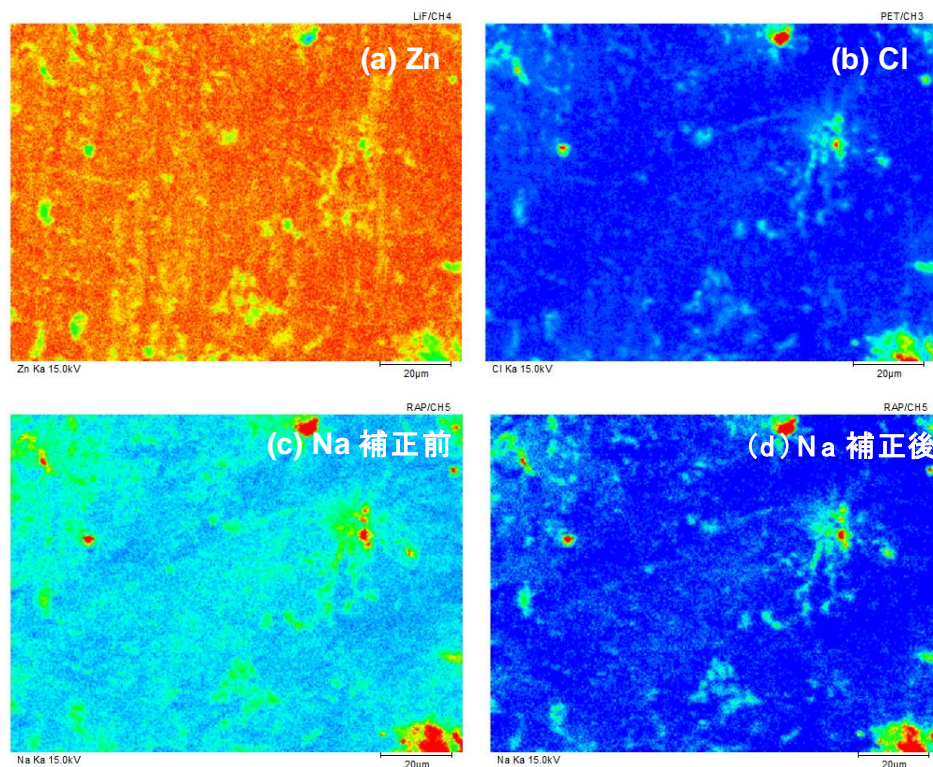


図 2 (a) Zn (b) Cl, (c) Na の元素マッピング結果。(d)は干渉補正後の Na 分布を示す。

まとめ

EPMA を用いて測定した亜鉛表面のナトリウム分布に対して、干渉補正法を適用した事例を紹介した。エネルギー分解能の高い EPMA でも、特性 X 線の重なりを注意する必要がある。

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企画しました。なお、「熱分析の基礎」は新型コロナウイルスの感染拡大の影響で中止しました。

① 核磁気共鳴装置の基礎と応用

令和元年7月

第39回機器分析講座

第1回静岡県西部地域機器分析コンソーシアム事業

「核磁気共鳴装置の基礎と応用」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 齋藤 明広

核磁気共鳴装置は、原子核が有する核スピンの共鳴現象を測定することで、物質の分子構造や物性の解析を行うことができる装置です。

今回、核磁気共鳴分光法を対象とした機器分析講座を企画しました。本講座では、日本電子株式会社の協力により、核磁気共鳴分光法の基礎講習を実施します。また、産業技術総合研究所 物質計測標準研究部門 精密結晶構造解析グループ 林繁信氏に「固体 NMR による無機材料の微細構造解析」と題して、本学 物質生命科学科 講師 鎌田 昂氏に「海産の含ハロゲン化合物：構造の多様性とその生物活性」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39回機器分析講座：「核磁気共鳴装置の基礎と応用」

日 時：令和元年8月30日(金) 午前10時より午後4時10分まで

会 場：静岡理科大学 講 義：建築学科棟 203 教室
実 習：先端機器分析センター

定 員：30名程度(定員になり次第締め切ります。)

参加費：無料

申 込：FAX (0538-45-0110) または Eメール (kk@eist.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 (TEL: 0538-45-0175)

共 催：浜松工業技術支援センター 静岡理科大学
静岡大学浜松キャンパス共同利用機器センター

② 熱分析の基礎

令和2年2月

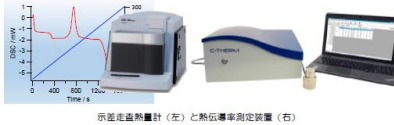
第40回機器分析講座

「熱分析の基礎」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 齋藤 明広

熱分析とは、「物質の温度を調節されたプログラムに従って変化させながら、その物質のある物理的性質を温度の関数として測定する一連の技法」であり、物質の融点、比熱、熱膨張率、熱伝導率等の熱物性を評価することができます。

今回、熱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と株式会社リガクの協力により、熱分析と熱伝導率の基礎講習を実施します。また、示差走査熱量計と熱伝導率測定装置の計測実演を行います。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。



示差走査熱量計(左)と熱伝導率測定装置(右)

第40回機器分析講座：「熱分析の基礎」

日 時：令和2年3月6日(金) 午後1時30分より午後4時30分まで

会 場：静岡理科大学 講 義：建築学科棟 203 教室
実 習：先端機器分析センター

定 員：30名程度(定員になり次第締め切ります。)

参加費：無料

申 込：FAX (0538-45-0110) または Eメール (kk@eist.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 (TEL: 0538-45-0175)

共 催：浜松工業技術支援センター 後援：静岡県西部地域機器分析コンソーシアム

2. 第39回機器分析講座「核磁気共鳴装置の基礎と応用」

日時	【講義】令和元年8月30日(金) 午前10時30分～午後3時30分 【実習】令和元年8月30日(金) 午後3時30分～午後4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 先端機器分析センター 102 室
講師	日本電子株式会社 内海博明 氏 産業技術総合研究所 物質計測標準研究部門 精密結晶構造解析グループ 林繁信 氏 静岡理科大学 物質生命科学科 鎌田 昂 講師
参加者	教職員 7名/学生 18名/学外参加者 9名/合計 34名

講義



実習



編集後記

本年度も教員・学生および地域の多くの皆様に、ご利用頂きました。特に、地域の皆様の利用件数は、右肩上がりでも推移しており、地域の技術課題の解決に微力ながら寄与できているのではと感じています。本年度からは、静岡大学 浜松キャンパス共同利用機器センターと浜松工業技術支援センターとの連携を試みています。この連携活動が、利用者の皆様への更なる支援と静岡県西部地域における分析技術の高度化に繋がればと考えています。

来年度も、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。

先端機器分析センター 講師 脇川祐介

本年度から先端機器分析センターに勤務することになりました有本岳史と申します。こちらの大学に移るまで静岡は経由地でしか訪れたことがありませんでした。これまでに使用したことが無い装置ばかりで、大学周辺がお茶畑に囲まれていることもあってか非常に新鮮です。今後も利用者の皆様のサポートができればと思っています。

技術課 先端機器分析センター 担当 有本岳史

「3月11日(水)、袋井市内で新型コロナウイルスの感染者が確認された」とのメールが学内に流れ、本学も緊張感が高まってきました。そしてその日の夕方には機器利用の自粛要請も届きました。いまだかつてない事態です。

センターにはこの状況でも何人かの学生が機器利用を続けています。大学院の中間発表向けに研究を続ける学生、卒研内容を補足する測定をする学生、就職先等で研究発表をする予定の学生達です。例年なら使用率の低いこの時期こそじっくり研究を進められるのに、残念なことです。今、我々にできることは、学生を感染環境から遠ざけること、自らが感染源にならない努力をすることぐらいで、あとは早期の感染終息を祈るのみです。

先端機器分析センター 非常勤職員 早川一生



左から有本職員、早川職員、齋藤センター長、小土橋副センター長、脇川講師



静岡理科大学・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