総合機器センター報告書

第17号

~センターだより~

岡山理科大学 研究·社会連携機構

総合機器センター

#### 総合機器センター報告書 第17号 巻頭言

総合機器センター

センター長 山田 真路

岡山理科大学総合機器センターは 1985 年に教員および学生が大型機器を利用し、研究や 教育を行うための分析センターとして、岡山理科大学内に設置されました。その後、1995 年に低温施設と統合され現在の総合機器センターと改名されました。2017 年からは本学の 研究・社会連携機構の一部門となり今日に至ります。ここで、2022 年 4 月から 1 年半セン ター長を務めている私から挨拶をさせて頂きます。

総合機器センターは名前の通り、研究に必要な機器を教員および学生に提供し研究活動 を促進するセンターです。ただし、近年、研究活動をサポートするという側面だけでなく、 学生への教育という側面も強くなってきました。そのため、総合機器センターでは寒剤(液 (体窒素)の供給業務と同時に、液体窒素を含む高圧ガスの取り扱いに関する教育も積極的に 行っています。従来、高圧ガスの講習は対面で行われていましたが、新型コロナ感染症の影 響もあり、2022 年からは e-Learning による講習も開始しました。この結果、総合機器セン ター職員の業務を軽減させるだけでなく、学生や教職員が時間に束縛されず講習を受ける ことが出来るようになり、4 月に研究室に配属された学生だけでなく、急遽液体窒素の使用 が必要になった学生、秋から配属された学生、秋に赴任した教職員や研究員も比較的容易に 液体窒素を扱うことが出来るようになりました。新型コロナ感染症の影響が良い意味で現 れた例の1つかと思います。また、近年、スーパーサイエンスハイスクール(SSH)に代表 されるように高等学校で行われる課題研究の高度化により、高等学校で行われる学習内容 外での測定が求められるようになり、高校生が総合機器センター内の分析機器を使うとい う例も増えてきました。特に、2022 年夏には小学校の自由研究で総合機器センターの分析 機器を使いたいという依頼を受けました。このように、大学という枠を超え、小中高の生徒 に対して教育を行うという側面も増えてきました。一方、総合機器センターでは 2022 年冬 にホームページを全面的にリニューアルし、利用者に寄り添ったサイトの作成を行いまし た。具体的には機器の紹介や講習会資料等のアーカイブの公開、学外利用者への情報提供な どが挙げられます。更に、研究室に配属されていない学生が自主的に研究活動をする自主研 究プログラムでは学生が測定する風景を動画で視聴することができ、研究活動の雰囲気を 味わうことが出来ます。まだ総合機器センターのホームページを見ておられない方は、一度 見ていただけると幸いです。

最後になりましたが、1989年から発行されている「センターだより」は 2023年から総 合機器センター管理の機器を利用した学術論文を受け入れることで「総合機器センター報 告書」として新しく生まれ変わることになりました。今回の総合機器センター報告書の発行 を通して、益々本学の研究活動が活発になることを祈っています。更に、これを機に、本学 以外の教員および学生の方々にも目を通していただき、他大学や企業との共同研究に発展 することを願っております。

センターだより 第17号 巻頭言 センター長 山田真路

兼務研究員研究報告

- ◆{(5,10,15,20-tetrakis(pentafluorophenyl)-2,3-(methano(N-methyl) iminomethano)chlorinato)gold(III)} hypochlorite・2C3H6O・ 4C4H8O・13H20の構造解析
- ◆電子マイクロアナライザーによる岩石試料の微細構造観察事例
- ◆2,7-アントリレンを基盤としたアザシクロファンの合成と構造<sup>1)</sup>
- ◆化学修飾による難燃性リグノセルロースナノファイバーの作成
- ◆パイ拡張アセチレン色素−単層カーボンナノチューブ複合体を用いた 光電変換素子の開発<sup>1)</sup>
- ◆A1<sub>3</sub>BC<sub>3</sub>単相試料の合成と微構造観察
- ◆Eu<sup>2+</sup>を賦活したCa-Y-Si-0系蛍光体の合成と結晶サイト工学に基づく発光特性制御
- ◆植物ホルモン・オーキシンの不活性化経路の解明
- ◆電子スピン共鳴(ESR)測定装置

機器概要および研究実績(2021年度~2022年度)

- ◆3960Tsunami 蛍光寿命測定装置
- ◆ESR(JES-PX2300) 電子スピン共鳴測定装置
- ◆MPMS(XL5) 磁気特性測定装置
- ◆SEM6490 走查型電子顕微鏡
- ◆VariMax X線構造解析装置
- ◆TOF/MS(autoflex speed) 飛行時間測定型質量分析計
- ◆WDS 電子プローブマイクロアナライザ
- ◆ECS400 核磁気共鳴装置
- ◆Thermo-Nicolet 顕微赤外分光装置・顕微レーザーラマン分光装置
- ◆SU8010 超高分解能走查電子顕微鏡
- ◆ JEM-1400 透過型電子顕微鏡
- ◆FV3000 共焦点レーザー走査型顕微鏡
- ◆ECZ400S 核磁気共鳴装置
- ◆JEM-2800 フィールドエミッション型透過電子顕微鏡
- ◆LA-ICP-MS レーザーアブレーション質量分析装置
- ◆SmartLab 全自動多目的X線回折装置
- ◆遺伝子配列決定ハイスループット解析システム

機器利用実績(2021年度~2022年度) 内部評価結果(2021年度、2022年度) 規程集 機構組織図 センター組織図 機器配置図

# 兼務研究員 研究報告

# {(5,10,15,20-tetrakis(pentafluorophenyl)-2,3-(methano(*N*-methyl) iminomethano)chlorinato)gold(III)} hypochlorite・2C₃H₀O・ 4C₄H₃O・13H₂Oの構造解析

中島 しの・赤司 治夫\* 岡山理科大学 フロンティア理工学研究所

#### Abstract

[(5,10,15,20-tetrakis(pentafluorophenyl)-2,3-(methano(*N*-methyl)iminomethano)chlorinato)gold(III)] hypochlorite・ C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O・4C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O・12H<sub>2</sub>O (= [Au(**TFPC**)]ClO・2C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O・4C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O・13H<sub>2</sub>O)の単結晶を用いて、その結晶構造を明 らかにした.結晶学的データは次の通り : crystal system monoclinic, space group P2<sub>1</sub>/m (#11), Lattice parameters; a = 10.5918(2) Å, b = 25.3599(4) Å, c = 11.1607(2) Å,  $\beta = 94.963(2)$ °, V = 2986.60(9) Å<sup>3</sup>, Z = 2, RI = 0.0442, wR = 0.1187. 解析の結果, Au原子が、クロリン環の中心に挿入された, [Au(**TFPC**)]ClO錯体の生成が確認された. 結晶溶媒としてアセトン2分子、テトラヒドロフラン4分子、水13分子を含んでいることが、CHN元素分析に より明らかになったが、アセトン2分子以外の溶媒分子は、結晶構造中でディスオーダーしており、OLEX<sup>2</sup>の solvent maskを使用して結晶構造の最適化を行った.

#### 1. Introduction

シスプラチンとその誘導体からなる一連の抗がん剤は、現在でもがんの化学療法における主要な抗がん剤 であるが、強い副作用や薬剤耐性の発現などの問題もあり、がん治療のための非白金系薬剤の開発が望まれ ている。<sup>1)</sup> ポルフィリン誘導体を配位子にもつ金錯体は、生理的環境下において高い安定性を示すことと高 い抗がん活性を示すことから、多くの研究者の注目を集めてきた。例えば、Cheらは、テトラアリールポルフ ィリンを配位子にもつ金錯体の抗がん活性について、詳細な研究成果を報告している。<sup>2)</sup> 我々は、これまで に、ペンタフルオロフェニル基のパラ位にマンノースを連結した水溶性クロリン誘導体 (5,10,15,20-tetrakis(4-(α-D-mannopyranosylthio)-2,3,5,6-tetra-fluorophenyl)-2,3-(methano(N-methyl)iminomethano)chlorinが、HeLa細胞 に対して高い光細胞毒性示したことを報告している。<sup>3)</sup>

今回, H<sub>2</sub>TFPCと四塩化金酸との反応より単離した, [Au(TFPC)]ClO・2C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O・4C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O・13H<sub>2</sub>Oについて単 結晶構造解析に成功したので, その結果について報告する.

#### 2. Experiemental

H2TFPCと四塩化金酸(=HAuCl4・4H2O),トリフルオロメタンスルホン酸銀(=AgOTf)を,酢酸中で3時間還流した.その後,塩化リチウム(=LiCl)を追加し,約10分間撹拌した後,反応溶液を吸引ろ過を行った.ろ液を減圧乾固し,得られた粉末をクロロホルム(v)/THF(v)=3/2の混合溶媒に溶解し,シリカゲルカラム(Silicagel 60 0.040~0.063mm,クロロホルム/THF=3/2)で展開した.3層目に溶出する青緑色の溶液を回収して,減圧乾固した後,水洗・乾燥すると,青緑色粉末が得られる.この青緑色粉末をアセトン/水から再結晶して,単結晶構造解析に用いた青緑色板状結晶を得た.

Anal. Calcd for [Au(**TFPC**)]ClO • 2C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O • 4C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O • 13H<sub>2</sub>O (C<sub>69</sub>H<sub>85</sub>F<sub>20</sub>N<sub>5</sub>O<sub>20</sub>AuCl): C, 43.24; H, 4.47; N, 3.65. Found; C, 43.30; H, 3.74; N, 3.35 %.

[Au(**TFPC**)]ClO・2C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O・4C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O・13H<sub>2</sub>Oの結晶をFluorolube (SIGMA-ALDORICH)でコーティングし, Mounted Cryoloop (HAMPTON RESEARCH社製) に固定した. X線回折データの測定は,岡山理科大学総合機 器センターのRigaku Saturn724自動X線回折計を用いて,Graphite monochromatorにより単色化したMoKa線を 用いて行った.測定中は,吹付低温装置を用いて,結晶を-180°Cに保った.構造解析は直接法 (SHELX97)<sup>4</sup>) を用いて初期構造を決定した後,Full matrix最小二乗法とD合成を繰り返し,水素原子を除くすべての原子位 置を決定した.水素原子は,幾何学的計算 (C-H 0.95 Å)によりその位置を決定した後,riding model (水素 原子が結合している炭素原子に対して, $U_{iso}$ (H) = 1.2 $U_{eq}$ ) を用いて原子位置の精密化を行った.最終的に行 ったD合成の結果から,化学的に意味のあるピークは発見されなかった. 単結晶X線回折データの処理は CrysAlis<sup>Pro</sup>を用いて行った.<sup>5)</sup>分子構造の決定はOLEX<sup>2</sup>を用いて行った.<sup>6)</sup>

#### 3. Results and discussion

**H<sub>2</sub>TFPP**と四塩化金酸をトリフルオロメタンスルホン酸銀共存下,酢酸中で還流することで,**H<sub>2</sub>TFPC** を配 位子とするAu錯体, [Au(**TFPC**)]ClOを合成した.粗生成物をアセトン/水から再結晶すると,単結晶構造解 析に用いた青緑色の板状結晶, [Au(**TFPC**)]ClO・2C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O・4C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O・13H<sub>2</sub>Oが生成した.

[Au(TFPC)]ClO・2C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O・4C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O・13H<sub>2</sub>Oの結晶学的パラメーターおよび構造精密化のパラメーターをTable 1 に示した. [Au(TFPC)]<sup>+</sup>陽イオン部分のORTEP図をFigure 1に示した.水素を除く各原子の座標 等方性温度 因子(Atomic coordinates and B<sub>iso</sub> / B<sub>eq</sub>)をTable 2に,異方性温度因子(anisotropic displacement parameters)をTable 3に,水素原子の座標と等方性温度因子をTable 4にそれぞれ示した.各原子間の原子間距離(Bond lengths (Å))

Table 1 Crystal data and structure refinement for  $[Au(TFPC)]ClO\cdot 2C_3H_6O\cdot 4C_4H_8O\cdot 13H_2O$ 

Empirical formula	$C_{53}H_{20}AuClF_{20}N_5O_3$
Formula weight	1427.27
Temperature/K	90
Crystal system	monoclinic
Space group	P21/m
a/Å	10.5918(2)
b/Å	25.3599(4)
c/Å	11.1607(2)
β/°	94.963(2)
Volume/Å <sup>3</sup>	2986.60(9)
Z	2
$\rho_{calc} g/cm^3$	1.587
µ/mm <sup>-1</sup>	2.653
F(000)	1394.0
Crystal size/mm <sup>3</sup>	0.1  imes 0.2  imes 0.1
Radiation	Μο Κα (λ = 0.71073)
2q range for data collection/°	3.664 to 63.094
Index ranges	-14 $\leq h \leq$ 15, -36 $\leq k \leq$ 37, -15 $\leq l \leq$ 16
Reflections collected	56018
Independent reflections	9644 [ $R_{int} = 0.0457$ ]
Data/restraints/parameters	9644/0/387
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.142
Final R indexes $[I \ge 2\sigma(I)]$	RI = 0.0442, wR2 = 0.1187
Final R indexes [all data]	R1 = 0.0490, wR2 = 0.1223
Largest diff. peak/hole / e Å <sup>-3</sup>	2.30/-1.92

と結合角(Bond angles (°))をそれぞれ Table 5とTable 6に示している. X線構造解析の結果, [Au(TFPC)]ClO は、クロリン骨格の中心にAu原子が挿 入され, クロリン環の四つの窒素原子 が金原子に配位した平面四配位型の 金錯体を形成していることが明らか になった. 平面四配位型の構造は3価 の金錯体によくみられる安定な構造 であること,対イオンとして,次亜塩 素酸イオン一つが存在していたこと から、[Au(TFPC)]ClOの金イオンは3価 であると考えている. [Au(TFPC)]+イ オンは, Au1, N1, N3, N4, およびC12 の各原子が結晶学的鏡面上に乗って おり, Figure 1に示した構造のうち, 半 分が結晶学的に独立な構造である.図 中では結晶学的に独立な原子にのみ ラベルを付している.また,結晶構造 中には,アセトン2分子,テトラヒドロ フラン4分子,および水13分子が存在 することがCHN元素分析の結果より 確認されているが、アセトン2分子以 外の溶媒分子は,構造中でディスオー



Figure 1. ORTEP drawing of  $[Au(TFPC)]^+$  cation. Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level. Solvent molecules, a counter anion and hydrogen atoms have been omitted for clarity.

ダーしており,それぞれの分子の位置を決めることができなかったため,OLEX<sup>2</sup>のsolvent maskを使用して構造の精密化を行った.

Table 2 Fractional Atomic Coordinates ( $\times 10^4$ ) and Equivalent Isotropic Displacement Parameters (Å<sup>2</sup>×10<sup>3</sup>) for [Au(TFPC)]ClO·2C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O·4C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O·13H<sub>2</sub>O.

х	у	Z	U(eq)
4066.1(2)	7500	1518.2(2)	20.61(6)
8120(3)	6321.4(13)	3713(3)	42.8(7)
9116(3)	5626.8(15)	5347(3)	52.4(9)
7564(4)	5072.4(13)	6717(3)	52.7(9)
5025(4)	5224.4(12)	6425(3)	49.5(8)
4028(3)	5909.3(12)	4768(3)	40.1(6)
423(3)	6001.1(16)	345(3)	58.5(10)
-716(3)	5214.7(16)	-973(3)	55.6(9)
295(3)	4871.3(11)	-2982(3)	38.2(6)
2289(4)	5378.6(14)	-3785(3)	53.1(9)
3395(3)	6189.5(13)	-2516(3)	45.6(8)
5225(5)	7500	3073(4)	23.7(9)
4081(3)	6707.8(13)	1496(3)	23.2(6)
2818(5)	7500	33(4)	22.1(9)
5535(6)	7500	6773(5)	31.2(11)
6256(4)	7199.1(17)	4930(4)	28.5(8)
	x 4066.1(2) 8120(3) 9116(3) 7564(4) 5025(4) 4028(3) 423(3) -716(3) 295(3) 2289(4) 3395(3) 5225(5) 4081(3) 2818(5) 5535(6) 6256(4)	xy $4066.1(2)$ 7500 $8120(3)$ $6321.4(13)$ $9116(3)$ $5626.8(15)$ $7564(4)$ $5072.4(13)$ $5025(4)$ $5224.4(12)$ $4028(3)$ $5909.3(12)$ $423(3)$ $6001.1(16)$ $-716(3)$ $5214.7(16)$ $295(3)$ $4871.3(11)$ $2289(4)$ $5378.6(14)$ $3395(3)$ $6189.5(13)$ $5225(5)$ $7500$ $4081(3)$ $6707.8(13)$ $2818(5)$ $7500$ $5535(6)$ $7500$ $6256(4)$ $7199.1(17)$	xyz $4066.1(2)$ 75001518.2(2) $8120(3)$ $6321.4(13)$ 3713(3) $9116(3)$ $5626.8(15)$ $5347(3)$ $7564(4)$ $5072.4(13)$ $6717(3)$ $5025(4)$ $5224.4(12)$ $6425(3)$ $4028(3)$ $5909.3(12)$ $4768(3)$ $423(3)$ $6001.1(16)$ $345(3)$ $-716(3)$ $5214.7(16)$ $-973(3)$ $295(3)$ $4871.3(11)$ $-2982(3)$ $2289(4)$ $5378.6(14)$ $-3785(3)$ $3395(3)$ $6189.5(13)$ $-2516(3)$ $5225(5)$ $7500$ $3073(4)$ $4081(3)$ $6707.8(13)$ $1496(3)$ $2818(5)$ $7500$ $33(4)$ $5535(6)$ $7500$ $6773(5)$ $6256(4)$ $7199.1(17)$ $4930(4)$

#### Table 2 (continued)

Atom	х	У	Z	U(eq)
C2	5633(4)	7058.7(16)	3706(4)	25.3(7)
C3	5480(4)	6546.5(16)	3338(3)	25.6(7)
C4	4764(4)	6382.8(16)	2296(3)	26.2(8)
C5	4578(5)	5845.8(18)	1935(4)	31.4(9)
C6	3770(5)	5839.4(17)	927(4)	30.3(9)
C7	3442(4)	6378.8(16)	648(3)	24.9(7)
C8	2594(4)	6539.5(16)	-290(3)	24.9(7)
С9	2274(4)	7062.9(16)	-539(3)	23.6(7)
C10	1349(4)	7231.9(17)	-1462(4)	28.3(8)
C11	6035(4)	6132.4(17)	4177(4)	28.7(8)
C12	7334(5)	6045.3(19)	4348(4)	34.3(10)
C13	7860(5)	5693(2)	5195(4)	40.1(11)
C14	7078(6)	5415.9(19)	5890(4)	39.7(12)
C15	5794(5)	5490.6(18)	5746(4)	37.1(11)
C16	5275(5)	5843.6(17)	4887(4)	33.6(9)
C17	1943(4)	6119.2(16)	-1052(4)	26.9(8)
C18	887(5)	5859(2)	-695(4)	35.5(10)
C19	300(5)	5454(2)	-1344(4)	36.2(10)
C20	795(4)	5285.6(16)	-2375(4)	30.5(9)
C21	1828(5)	5537.2(18)	-2780(4)	32.8(9)
C22	2397(4)	5951.9(17)	-2112(4)	29.7(8)
C23	5441(5)	7033.7(19)	5954(4)	33.5(9)
C24	4435(7)	7500	7542(6)	42.1(16)
01	6927(4)	5236.2(16)	720(4)	50.0(10)
C25	6139(7)	5735(3)	-981(5)	61.6(18)
C26	6893(5)	5657(2)	208(5)	40.5(11)
C27	7572(6)	6129(2)	729(5)	50.9(14)
C11	6592(2)	7500	9808.2(17)	53.2(5)
02	6964(3)	7500	8049(3)	16.2(6)

Table 3 Anisotropic Displacement Parameters (Å<sup>2</sup>×10<sup>3</sup>) for [Au(**TFPC**)]ClO  $\cdot$  2C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O  $\cdot$  4C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O  $\cdot$  13H<sub>2</sub>O. The Anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2\pi 2[h2a*2U11+2hka*b*U12+...]$ .

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Au1	26.89(10)	18.93(10)	15.01(9)	0	-3.96(6)	0
F1	42.9(16)	54.2(19)	30.7(14)	6.6(13)	-0.9(12)	13.7(14)
F2	58.1(19)	61(2)	35.4(15)	2.8(14)	-11.2(14)	29.2(17)
F3	84(2)	38.3(17)	31.9(15)	8.7(12)	-19.6(15)	15.0(16)
F4	81(2)	35.1(16)	29.4(14)	11.0(12)	-11.4(14)	-14.0(15)
F5	46.5(16)	40.4(16)	31.4(14)	8.7(12)	-7.7(12)	-6.6(13)
F6	53.2(19)	78(3)	46.5(18)	-29.3(18)	18.1(15)	-27.4(18)
F7	51.9(19)	69(2)	46.0(18)	-17.7(17)	7.4(15)	-32.6(17)
F8	51.3(16)	25.5(13)	34.9(14)	-6.1(11)	-13.0(12)	-5.3(12)
F9	69(2)	53(2)	38.3(16)	-24.0(15)	12.4(15)	-18.0(17)

#### Table 3 (continued)

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
F10	56.8(18)	49.0(18)	32.2(14)	-12.0(13)	10.1(13)	-23.4(15)
N1	27(2)	23(2)	20(2)	0	-4.7(17)	0
N2	31.4(16)	20.3(15)	16.6(13)	-1.1(11)	-5.0(12)	-0.4(12)
N3	30(2)	19(2)	16.5(19)	0	-4.1(16)	0
N4	41(3)	30(3)	22(2)	0	1(2)	0
C1	35(2)	25.8(19)	22.8(17)	0.3(15)	-7.9(15)	3.2(16)
C2	30.9(19)	23.6(18)	20.4(16)	0.5(14)	-4.4(14)	1.8(15)
C3	34.6(19)	21.9(18)	18.8(16)	1.8(13)	-6.3(14)	3.1(15)
C4	39(2)	21.7(18)	17.0(16)	1.0(13)	-3.6(15)	2.9(15)
C5	45(2)	24.6(19)	22.2(18)	0.9(15)	-7.6(17)	2.8(17)
C6	44(2)	22.1(18)	23.2(18)	-1.8(15)	-5.8(16)	2.5(16)
C7	30.9(19)	21.3(17)	21.4(17)	-0.2(14)	-4.6(14)	-1.7(14)
C8	30.9(19)	25.3(18)	17.7(16)	-2.2(14)	-2.6(14)	-2.3(15)
C9	25.8(17)	24.1(18)	19.8(16)	-0.6(14)	-3.2(13)	-1.4(14)
C10	31.1(19)	28(2)	23.7(18)	-0.3(15)	-7.0(15)	-0.4(16)
C11	42(2)	24.7(19)	18.1(16)	-1.2(14)	-7.0(15)	6.5(16)
C12	46(3)	34(2)	21.6(18)	-1.6(16)	-6.4(17)	11.5(19)
C13	54(3)	39(3)	24(2)	-4.2(18)	-10.9(19)	19(2)
C14	70(3)	25(2)	21.2(19)	-0.3(16)	-14(2)	10(2)
C15	64(3)	24(2)	21.0(18)	0.0(15)	-10.3(19)	-1(2)
C16	53(3)	22.6(19)	22.5(18)	-1.5(15)	-9.4(18)	-0.5(18)
C17	36(2)	21.7(18)	21.5(17)	-1.3(14)	-6.6(15)	0.4(15)
C18	39(2)	39(2)	27(2)	-7.9(18)	-1.0(17)	-4.8(19)
C19	36(2)	39(2)	32(2)	-5.0(19)	-3.1(18)	-8.8(19)
C20	41(2)	19.8(18)	28.3(19)	-0.2(15)	-11.9(17)	-1.5(16)
C21	46(2)	27(2)	24.1(19)	-4.5(16)	-2.2(17)	-0.1(18)
C22	39(2)	26(2)	23.1(18)	-0.2(15)	-1.0(16)	-4.9(16)
C23	44(2)	34(2)	21.5(18)	-4.0(16)	-6.1(16)	-6.9(19)
C24	45(4)	56(5)	26(3)	0	8(3)	0
01	61(2)	37(2)	50(2)	0.3(17)	-4.2(19)	13.2(18)
C25	63(4)	85(5)	34(3)	7(3)	-8(3)	13(4)
C26	48(3)	41(3)	32(2)	-1(2)	1(2)	12(2)
C27	65(4)	45(3)	44(3)	-4(2)	12(3)	-1(3)
C11	73.5(14)	57.1(12)	28.5(8)	0	1.6(8)	0
02	17.9(15)	11.1(14)	20.1(16)	0	5.1(12)	0

Table 4 Hydrogen Atom Coordinates (Å×10<sup>4</sup>) and Isotropic Displacement Parameters (Å<sup>2</sup>×10<sup>3</sup>) for [Au(**TFPC**)]ClO·  $2C_{3}H_{6}O \cdot 4C_{4}H_{8}O \cdot 13H_{2}O$ .

Atom	X	у	Z	U(eq)
H1	7117.22	7056.66	5052.6	34
Н5	4947.73	5552.52	2323.12	38
H6	3480.64	5542.63	497.44	36
H10	838.18	7015.12	-1971.12	34

Table 4 (continued)

H25A	6704.66	5802.71	-1590.37	92
H25B	5576.12	6028.74	-927.55	92
H25C	5654.93	5422.48	-1185.11	92
H27A	6965.94	6387.98	934.25	76
H27B	8094.07	6274.5	150.02	76
H27C	8093.51	6028.6	1438.71	76

Table 5 Bond Lengths for  $[Au(\textbf{TFPC})]ClO\boldsymbol{\cdot}2C_3H_6O\boldsymbol{\cdot}4C_4H_8O\boldsymbol{\cdot}13H_2O.$ 

Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
Au1	N1	2.037(5)	C4	C3	1.395(5)
Au1	N2 <sup>1</sup>	2.009(3)	C5	C4	1.429(6)
Au1	N2	2.009(3)	C6	C5	1.353(6)
Au1	N3	2.029(4)	C6	C7	1.439(6)
F1	C12	1.336(6)	C8	C7	1.380(5)
F2	C13	1.337(6)	C8	С9	1.392(6)
F3	C14	1.339(5)	C8	C17	1.494(5)
F4	C15	1.342(6)	С9	C10	1.424(5)
F5	C16	1.327(6)	C10	C10 <sup>1</sup>	1.360(9)
F6	C18	1.348(6)	C11	C3	1.493(5)
F7	C19	1.332(6)	C11	C12	1.391(7)
F8	C20	1.334(5)	C11	C16	1.386(7)
F9	C21	1.324(5)	C13	C12	1.382(6)
F10	C22	1.329(5)	C13	C14	1.376(8)
N1	$C2^1$	1.374(5)	C15	C14	1.368(8)
N1	C2	1.374(5)	C16	C15	1.390(6)
N2	C4	1.374(5)	C17	C18	1.386(7)
N2	C7	1.393(5)	C18	C19	1.376(6)
N3	С9	1.380(5)	C20	C19	1.373(7)
N3	C9 <sup>1</sup>	1.380(5)	C21	C20	1.376(7)
N4	C23 <sup>1</sup>	1.493(5)	C22	C17	1.382(6)
N4	C23	1.493(5)	C22	C21	1.396(6)
N4	C24	1.505(9)	O1	C26	1.209(7)
C1	$C1^1$	1.526(8)	C26	C25	1.501(7)
C1	C2	1.507(5)	C26	C27	1.489(8)
C1	C23	1.548(7)	C11	O2	2.036(4)
C3	C2	1.368(6)			

1: Symmetry operator: 1+X, 3/2-Y, +Z

Atom	Atom	Atom	Angle/°	Atom	Atom	Atom	Angle/°
N2	Au1	N1	90.33(9)	C10 <sup>1</sup>	C10	С9	107.5(2)
N2 <sup>1</sup>	Au1	N1	90.33(9)	C12	C11	C3	121.9(4)
N2	Au1	N2 <sup>1</sup>	178.28(19)	C16	C11	C3	120.9(4)
N2	Au1	N3	89.72(9)	C16	C11	C12	117.0(4)
N2 <sup>1</sup>	Au1	N3	89.72(9)	F1	C12	C11	119.9(4)
N3	Au1	N1	176.42(19)	F1	C12	C13	118.0(5)
C2	N1	Au1	125.3(2)	C13	C12	C11	122.1(5)
C2 <sup>1</sup>	N1	Au1	125.3(2)	F2	C13	C12	120.3(5)
C21	N1	C2	109.1(5)	F2	C13	C14	120.4(4)
C4	N2	Au1	126.6(3)	C14	C13	C12	119.3(5)
C4	N2	C7	106.3(3)	F3	C14	C13	120.4(5)
C7	N2	Au1	127.1(3)	F3	C14	C15	119.4(5)
C91	N3	Au1	126.5(2)	C15	C14	C13	120.2(4)
С9	N3	Au1	126.5(2)	F4	C15	C14	120.6(4)
C91	N3	С9	106.9(4)	F4	C15	C16	119.4(5)
C23	N4	C23 <sup>1</sup>	104.8(5)	C14	C15	C16	120.0(5)
C23	N4	C24	109.6(4)	F5	C16	C11	119.9(4)
C23 <sup>1</sup>	N4	C24	109.6(4)	F5	C16	C15	118.7(5)
C1 <sup>1</sup>	C1	C23	105.7(2)	C11	C16	C15	121.3(5)
C2	C1	C1 <sup>1</sup>	103.7(2)	C18	C17	C8	121.3(4)
C2	C1	C23	112.2(4)	C22	C17	C8	121.9(4)
N1	C2	C1	111.6(4)	C22	C17	C18	116.7(4)
C3	C2	N1	126.5(4)	F6	C18	C17	119.0(4)
C3	C2	C1	121.9(4)	F6	C18	C19	118.1(4)
C2	C3	C4	125.1(4)	C19	C18	C17	122.9(4)
C2	C3	C11	116.7(3)	F7	C19	C18	121.1(4)
C4	C3	C11	118.0(4)	F7	C19	C20	119.8(4)
N2	C4	C3	125.5(4)	C20	C19	C18	119.1(4)
N2	C4	C5	109.6(3)	F8	C20	C19	120.4(4)
C3	C4	C5	124.8(4)	F8	C20	C21	119.4(4)
C6	C5	C4	107.9(4)	C19	C20	C21	120.2(4)
C5	C6	C7	107.0(4)	F9	C21	C20	120.0(4)
N2	C7	C6	109.2(3)	F9	C21	C22	120.5(4)
C8	C7	N2	125.8(4)	C20	C21	C22	119.5(4)
C8	C7	C6	125.0(4)	F10	C22	C17	119.8(4)
C7	C8	С9	124.4(4)	F10	C22	C21	118.7(4)
C7	C8	C17	117.3(4)	C17	C22	C21	121.5(4)
С9	C8	C17	118.3(3)	N4	C23	C1	103.1(4)
N3	С9	C8	126.1(4)	01	C26	C25	121.8(6)
N3	С9	C10	109.0(4)	01	C26	C27	122.1(5)
C8	С9	C10	124.9(4)	C27	C26	C25	116.2(5)

Table 6 Bond Angles for  $[Au(TFPC)]ClO \cdot 2C_3H_6O \cdot 4C_4H_8O \cdot 13H_2O$ .

1: Symmetry operator: 1+X, 3/2-Y, +Z

#### 4. References

1) L. Kelland. Nat. Rev. Cancer., 7, 573 (2007).

2) R. W. -Y. Sun, C. K. -L. Li, D. -L. Ma, J. J. Yan, C. -N. Lok, C. -H. Leung, N. Zhu, C. -M. Che, *Chem. Eur. J.* 16, 3097-3113 (2010); R. W. -Y. Sun, D. -L. Ma, E. L. -M. Wong, C. -M. Che, *Dalton Trans.* 4884 (2007).

- 3) K. Moriwaki, T. Sawada, M. Akiyama, A. Ikeda, J. Kikuchi, T. Matsuura, S. Yano, H. Kataoka, M. Inoue, H. Akashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 91, 230-236 (2018).
- 4) Sheldrick, G. M., Acta Cryst., 2015, A71, 3-8. Sheldrick, G. M., Acta Cryst., 2015, C71, 3-8.
- 5) CrysAlisPRO, Oxford Diffraction /Agilent Technologies UK Ltd, Yarnton, England.
- 6) Dolomanov, O. V., Bourhis, L. J., Gildea, R. J., Howard, J. A. K., Puschmann, H., J. Appl. Cryst., 2009, 42, 339-341.

# X-ray structure determination of $\{(5,10,15,20$ tetrakis(pentafluorophenyl)-2,3-(methano(*N*methyl)iminomethano)chlorinato)gold(III) $\}$ hypochlorite • 2C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O • 4C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O • 13H<sub>2</sub>O

Shino Nakashima, Haruo Akashi\*

Institute of Frontier Science and technology, Okayama University of Science, 1-1 Ridai-cho, Kita-ku, Okayama 700-0005, Japan

# X-ray structure determination of [(5,10,15,20-tetrakis(pentafluorophenyl)-2,3-(methano(N-methyl)iminomethano)chlorinato)gold(III)]hypochlorite • 2C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O • 4C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O • 13H<sub>2</sub>O

Shino Nakashima and Haruo Akashi

Research Institute of Frontier Science and Technology, Okayama University of Science, 1-1 Ridai-cho, Kita-ku, Okayama 700-0005, Japan

The title compound, [(5,10,15,20-tetrakis(pentafluorophenyl)-2,3-(methano(*N*-methyl)iminomethano)chlorinato)gold(III)] hypochlorite  $\cdot 2C_3H_6O \cdot 4C_4H_8O \cdot 13H_2O$ , crystallized in the monoclinic space group P2<sub>1</sub>/m with the following unit-cell parameters: a = 10.5918(2) Å, b = 25.3599(4) Å, c = 11.1607(2) Å,  $\beta$  = 94.963(2) °, V = 2986.60(9) Å<sup>3</sup> and Z = 2. The crystal structure was solved by direct methods, and refined by full-matrix least-squares procedures to a final *R1*-value of 0.0490 for 9944 observed reflections. The molecule has a crystallographic mirror plane of symmetry on the Au atom, N1, N2, N4 and C12 atoms. The gold atom is coordinated by four nitrogen atoms of the ligand in a square-planar geometry.

## 電子マイクロアナライザーによる岩石試料の微細構造観察事例

#### 今山武志\*

\*岡山理科大学フロンティ理工学研究所

電子マイクロアナライザーは、変成反応組織や鉱物累帯構造などの岩石試料の微細構造組織の観察に適している. オンファス輝石の周辺に発達した角閃石と斜長石からなるシンプレクタイト組織からは、超高圧変成岩の上昇時 にオンファス輝石→斜長石+角閃石の変成反応が起きたことが推定される.また、ジルコンの累帯構造解析では、 マグマの結晶化に伴って生成したオシラトリー構造の周辺を、その後の熱イベントによって成長した変成リムが 区別できる.これらの変成反応組織や累帯構造を、化学組成分析や年代測定と組み合わせることにより、岩石の熱 履歴がより詳細に復元できる.

#### 1. はじめに

電子マイクロアナライザー分析では、電子銃から電 子線を加速させ、研磨した試料に照射する.その際に、 試料から特性 X線、二次電子、反射電子などの信号が 発生し、それらの信号を検出することにより、試料の 化学組成や微細構造組織を観察することができる.後 者の観察には、二次電子像や反射電子像がよく利用さ れる.特に反射電子像は、原子番号の大きい元素から 構成される部分は、原子番号の小さい元素から構成さ れる部分より明るく見えることにより、試料の組成分 布を反映し、微少鉱物の複雑な組織を高倍率で観察で きる.また、カソードルミネッセンス装置を取り付け ることにより、電子線の照射により励起した電子が空 孔と再結合するときの発光を検出できる.カソードル ミネッセンスの発光強度は、鉱物内の構造欠陥や微少



量の不純物元素の含有量により変化するため,詳細な 微細構造組織を高分解能で観察できる.これらの微細 構造組織観察は,理学や工学の様々な分野で応用され

ており,組成分析と組み合わせた電子マイクロアナラ イザーは,物質科学的研究を実施する上で,最も重要 な装置の一つである.本研究では,二次電子像とカソ ードルミネッセンス像を用いた地球科学分野の研究例 として,岩石試料の微細構造組織の観察事例を紹介す る.分析は,岡山理科大学の総合機器センター設置の 電子マイクロアナライザー(JXA-8230)を用いた.

#### 2. 二次電子像観察による変成反応組織の観察

変成岩は,既存の岩石が,それらが最初できたとき とは違う温度,圧力条件のもとで,再結晶作用を行 い,新しい条件に応じた別の鉱物組成,岩石組織に変 化した岩石である.それらの変成圧力一温度経路を推 定するには,鉱物の組み合わせや微細構造組織観察か ら、変成反応を特定することが有効である.

北西インド Tso Morari 地域のエクロジャイトは, 約 5500-4600 万年前に超高圧変成作用を被ってお り、インドーアジア大陸衝突境界において、100km 以上地下深くまで沈み込んだことが分かっている. これらの変成岩類は、大陸衝突後の約 4500-3500 万 年前に上昇して、中圧型の後退変成作用を被ったと される(de Sigoyer et al., 2004, St-Onge et al., 2013). オンファス輝石は、Na に富む輝石で、超高圧変成作 用で安定に存在する鉱物である.二次電子像観察に よれば、このオンファス輝石の周辺に、角閃石と斜長 石が複雑に絡み合ったシンプレクタイト組織が見ら れる(図1).これらの組織は、オンファス輝石が分 解して、角閃石と斜長石が岩石の上昇時に圧力が低 下して、二次的に生成したこと、つまりオンファス輝 石→斜長石+角閃石の変成反応がおきたことを示す. この反応がおこる圧力一温度条件は熱力学的に計算 できるので、エクロジャイトの変成圧力一温度経路 が推定でき、超高圧変成岩の上昇メカニズムに制約 を与えることができる.

#### カソードルミネッセンス像観察によるジルコンの 微細構造

ジルコンは、ウランを 0.1 から 1%程度含み、初期鉛 をほとんど含まないため、ウラン-鉛年代測定を適用 するのに最も適した鉱物の一つである. ジルコンは生 成後の熱イベントなどで改変されにくく、初生的な情 報を残す場合が多い.一方で、その熱に強い性質上、 数 100 µ m 程度の大きさにもかかわらず、ジルコンの 結晶中に複数の年代イベントを記録する. そのため、 年代測定を実施する前に、微細構造組織を観察して、 どの部分が同時期に成長したのかなどを事前に推定す ることが地質学的に意味のある年代を得る上で重要に なる.

ジルコンは電子線を照射することにより、容易に発 光する. そのため、カソードルミネッセンス像を観察 することにより、ジルコンの成長過程を推定できる場 合がある. 図2は、ヒマラヤ造山帯の高ヒマラヤ帯片 麻岩から分離されたジルコンのカソードルミネッセン ス像である. 大部分はオシラトリー累帯構造と呼ばれ る同心円状の組織で、ジルコンの成長速度が断続的に 変化することにより起こると考えられる. このような オシラトリー累帯構造は、花崗岩質マグマからジルコ ンが晶出される際に形成される.一方で、ジルコンの 縁には薄らと、相対的に明るい部分が観察される.こ れらは変成リムと呼ばれ,変成作用(再結晶作用)の 時に、成長あるいは改変した部分だと考えられる. ヒ マラヤ変成作用は、インドーアジア大陸衝突後の漸新 世から中新世に主に起きており(Imayama et al., 2010, 2012),その熱変成により成長した.

#### 4. 微細構造組織観察とその応用

二次電子像やカソードルミネッセンス像の微細構造 観察は、化学組成分析や年代測定と組み合わせること により、より大きな力を発揮する.オンファス輝石の 分解によって生じた斜長石や角閃石の組成を、基質部 の斜長石や角閃石の組成と比較することにより、それ ぞれの鉱物がどの変成ステージで成長したか検討でき る.岩石組織ごとに異なる変成ステージの鉱物組成を



図 2 カソードルミネッセンス像によるジルコ ンの累帯構造

保存してる場合があり、微細構造組織を注意深く観察 する必要がある.また、カソードルミネッセンス像に よるジルコンの累帯構造は、年代測定で得られた年代 値を解釈する上で、有効である.オシラトリー累帯構 造は、マグマの結晶時に形成されるので、その部分を 測定した年代値は、火成活動が起きた時間だと解釈で きる.一方で、変成リムから得られた年代値は、高変 成度の変成作用が起きた時間を示す.高変成度の変成 年代は、他の年代手法では推定することが難しい場合 が多く、ジルコンの微細構造組織と組み合わせた年代 測定は、変成履歴の解析に欠かせない.これらの岩 石・鉱物の微細組織観察の解析に基づく、造構運動像 の解明は、今後も重要な研究テーマであろう.

#### 引用文献

de Sigoyer, J., Guillot, S., & Dick, P. (2004). Exhumation of the ultrahigh-pressure Tso Morari Unit in Eastern Ladakh (NW Himalaya): A case study. Tectonics, 23(3). doi:10.1029/2002TC001492.

Imayama T, Takeshita T, Arita K (2010). Metamorphic P-T profile and P-T path discontinuity across the far-eastern Nepal Himalaya: investigation of channel flow models. J Metamorph Geol 28:527-549.

Imayama T, Takeshita T, Yi K, Cho DL, Kiatajima K, Tsutsumi Y, Kayama M, Nishido H, Okumura T, Yagi K, Itaya T, Sano Y (2012). Two-stage partial melting and contrasting cooling history within the Higher Himalayan Crystalline Sequence in the far-eastern Nepal Himalaya. Lithos 134-135:1-22.

St-Onge, M. R., Rayner, N., Palin, R. M., Searle, M. P., & Waters, D. J. (2013). Integrated pressure–temperature– time constraints for the Tso Morari dome (Northwest India): Implications for the burial and exhumation path of UHP units in the western Himalaya. J Metamorph Geol, 31(5), 469–504.

# Microstructural observation of rock samples using an electron

# microprobe analyzer

## Takeshi IMAYAMA\*

\*Institute of Frontier Science and Technology, Okayama University of Science, 1-1 Ridai-cho, Kita-ku, Okayama, 700-0005, Japan

Electron microprobe analyzer is suitable for observing microstructural textures of rock samples such as metamorphic textures and mineral zoning. From the symplectite texture consisting of hornblende and plagioclase developed around omphacite, it is inferred that a metamorphic reaction of omphacite  $\rightarrow$  plagioclase + amphibole occurred during the exhumation of ultra-high pressure metamorphic rocks. Microstructure of zircon zoning using cathodoluminescence reveals metamorphic rims grown by thermal events around the oscillatory structure formed by magma crystallization. By combining these metamorphic reaction textures and zonal structures with chemical composition analysis and age dating, we can reconstruct the thermal history of rocks in more detail.

Keywords: microstructure; electron microprobe analyzer; metamorphic reaction; zircon

# 2,7-アントリレンを基盤としたアザシクロファンの合成と構造1)

#### 小森 隆史・岩永 哲夫\*

岡山理科大学理学部化学科

#### 1. 序論

ポリアニリン類は窒素原子とフェニレンを交互に連結した構造を有しており、窒素の酸化特性に起因して ラジカルカチオンなどの酸化種が分子全体に非局在化するなど、特異な電子特性を示す.ポリアニリン類を 環状にしたアナローグであるアザシクロファン類も、環状構造に起因した電子的な興味が持たれる骨格の一 つである(図1). すべてメタ位で架橋したアザシクロファンは高いスピン密度窒素原子に局在化した構造 を持ち<sup>2</sup>), p位で架橋したアザシクロファンは、環状構造に起因してラジカルカチオン種を安定化することが 知られている<sup>3</sup>). 最近、ヘキサアザ[14]パラシクロファンの合成が達成され、環サイズが小さいことで励起状 態での構造の緩和に基づいた特徴的な電子構造を有することがわかった<sup>4</sup>). このような特徴を持つアザシクロ ファン類の開発は、Pd触媒を利用したBuchwald-Hartwigクロスカップリングにより飛躍的に進んだ<sup>5</sup>). 特にフ ェニレンをm,p,m,p-置換で交互に連結した環状化合物Aは、酸化種において向き合った二つのp-フェニレンジ アミンユニットに電子スピンが局在化し、スピン-スピン間相互作用を示す<sup>6</sup>). さらにm-フェニレンの共役系 を拡張した2,7-ナフチレンに置き換えた環状化合物も合成されており、こちらも同様に酸化することでスピン ースピン間相互作用が極低温下でのESRによって確認されている<sup>7</sup>).



図1. これまでに報告されているアザシクロファンの例

我々と京都大学・伊藤ら(現・三重大学)は、9,10-アントリレン骨格とp-フェニレンジアミン骨格を交互に 連結したアザシクロファンBの合成を達成し、スピンフラストレーション系のモデル化合物の構築を報告し ている<sup>8)</sup>. 9,10-アントリレン骨格を導入することで隣接したパラフェニレンジアミン同士を独立させること ができ、局在化したスピン同士の相互作用を観察することができた.このように種々の置換位置でアントラ センを組み込んだアザシクロファンは新しい電子状態を有するスピン系の構築が可能となる.今回、2,7-アン トリレンを置換位置の異なるフェニレンジアミンユニットで連結した新規アザシクロファンを合成し、構造 と分光学的性質を明らかにしたので報告する(図2).



図2.2,7-アントリレンを組み込んだアザシクロファン1と対照化合物2

#### 2. 結果と考察

2-1 合成

環状化合物1は、2,7-ジブロモアントラセン3と対応するフェニレンジアミン誘導体4からBuchwald-Hartwig クロスカップリングを用いてそれぞれ合成した(図3).原料である2,7-ジブロモアントラセン3は、既知の 方法でアントラキノンから6ステップで合成した<sup>9</sup>.対照化合物2も2,7-ジブロモアントラセン3とジフェニル アミン誘導体5とのカップリング反応を用いて合成した.これらの化合物は、NMRスペクトルとMALDI-TOF およびFABマススペクトルにより同定した.



図3. 環状化合物1と対照化合物2の合成

2-2 X線結晶構造解析

それぞれの環状化合物をニトロベンゼン/エタノールにより再結晶を行ったところ、良好な単結晶が得られたので、X線結晶構造解析を行った(図4).化合物1pの分子構造は、DFT計算(B3LYP/6-31G(d) level)においても結晶中の分子構造と類似した配座を取っていた.しかしながら、結晶構造では環平面に対するアントリレンユニットの傾きが13.9,15.4°と、DFT計算の結果(32.8°)と比較してより小さくなり、これは溶媒分子との相互作用や分子間でのパッキングの影響によるものであると考えられる.1mの分子構造はカリックス[4]アレーンの1,3-alternate型構造にあたるフェニレンとアントリレンが互い違いになったものであった.1pと

比べて平面性が下がっており、環平面に対するアントリレンユニットの傾きは22.3,55.7°であった. 10の結晶 構造では、二つのアントリレンユニットがほぼ向き合うような配座をとっており、そのsp<sup>2</sup>混成炭素間の最短 距離は3.23 Åでありπ-π相互作用が存在することが示唆された.アントリレンユニットは8.6-9.4°ねじれており その構造には歪みがかかっていた.環平面に対するアントリレンユニットの傾きは64.5,69.1°であった.



図4. 化合物1のX線結晶構造解析により明らかにした分子構造

2-3 電子スペクトル

環状化合物1と対照化合物2の吸収スペクトルをジクロロメタン中で測定した(図5,実線).最大吸収波 長の値は環状化合物1p,m,oではそれぞれ428,423,420 nmと対照化合物2の425 nmとほぼ同じ値を示した.ま た化合物1pでは最長極大波長の吸収端が500 nmほどまで伸びていることから,環状化による共役拡張の効果 が確認できた.このことはTD-DFTの結果からも再現されており,HOMO→LUMOの遷移にあたる弱い吸収 (481 nm,*f*=0.03)がこの吸収端に影響していると考えられる.一方で,環状化合物1mについては環状化による 効果がほとんどみられなかった.

蛍光スペクトルにおいて,各化合物の蛍光波長は,565 (1p),512 (1m),540 nm (1o)に観測された(図5,破線).化合物1pのストークスシフトは対照化合物2より大きくなっているため,励起状態における分子の配座 変換による安定化の寄与が大きくなっていることが示唆された.1oについても1mから吸収スペクトルの変化 は見られなかったが,蛍光スペクトルにおいて540 nmに新たなピークが確認され,これは大環状構造の内側 でつながったパイ共役に由来する発光であると考えられる.



図5. 化合物1と対照化合物2の吸収スペクトル(実線)と蛍光スペクトル(破線) (CH2Cl2溶液).

#### 3. 結論

2,7-アントリレンユニットを異なる置換位置のフェニレンジアミンユニットで連結した環状化合物1を Buchwald—Hartwigクロスカップリングを用いて、それぞれ合成した.ニトロベンゼンとエタノールの混合溶 媒から再結晶を行うと環状化合物の単結晶が得られたため、X線単結晶構造解析を行った.化合物1pの構造 は、環状に沿ってフェニレンとアントリレンが交互に傾いていることが明らかになった.吸収スペクトルに おいて、最大吸収波長は環状化合物1pが428 nmに、対照化合物2が425 nmに観測され、ほとんど変化がなかっ た.しかしながら環状化合物1pは吸収端が長波長への伸長していたことから、環状構造になることでパイ共 役拡張の効果が若干ではあるが確認された.

このような化合物群の創製により、電子豊富な環状化合物が有する興味深い特性を引き出し、窒素を含ん だパイ共役系が持つ新たなる機能を引き出していきたい.

#### 4. 実験校

4-1 装置や試薬

NMRスペクトルは、日本電子社JNM-ECS400 (<sup>1</sup>H: 400 MHz, <sup>13</sup>C: 100 MHz)を用いて測定した.高分解能質量 分析は、ブルカー社 autoflex speed TOF/TOF (MALDI-TOF法)と日本電子社 MStation-700スペクトロメーター (FAB法)により測定した.またX線結晶構造解析は、Rigaku VariMax with Saturnを用いて測定した.これらの 装置は岡山理科大学総合機器センターに設置されており、すべてのデータ解析を本学で行った.吸収スペク トルはHITACHI社U-3000で、蛍光スペクトルは日本分光社FP-6500でそれぞれ1 cmの角セルを利用してジクロ ロメタン中で測定した.

すべての試薬は市販品を用いており,特にコメントしない限りは精製作業を行っていない.カラムクロマ トグラフィーは,富士シリシア社シリカゲル (NH,70–100 mesh)により分離精製を行った.またゲルろ過クロ マトグラフィーは,BIO-RAD Bio-Beads SX1 (200-400 mesh, eluent トルエン)にて行った.

4-2 合成

化合物1oの合成手順を以下に示す.化合物1mと1pの合成は,同様の手法で行った.

+分にAr置換したジムロート付二口フラスコに2,7-ジブロモアントラセン3 (101 mg, 302 µmol), o-フェニレ ンジアミン4 (96.4 mg, 301 µmol, 1.0 eq), NaO'Bu(86 mg, 0.90 mmol, 3.0 eq), Pd('Bu<sub>3</sub>P)<sub>2</sub> (18.7 mg, 36.6 µmol, 12 mol%)を入れ, 脱気した xylene (10 ml)を加えて, 24時間の加熱還流を行った. 反応終了後, 室温まで放冷し 内容物をナスフラスコに移して溶媒を留去した. 残渣に水 (50 mL) を加えて, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (100 mL×3)で抽出操 作した. 有機層を分離し, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>で乾燥, ろ過し, 溶媒を留去した. 精製はシリカゲルカラムクロマトグラ フィー(NH)(hexane: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>=1: 2)を行った.

**10**: Yield 9.5 mg (6%); m.p. 204.5–206.2°C (decomp.); <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.83 (s, 2H), 7.64 (s, 2H), 7.39 (AA'BB', *J*<sub>AB</sub> = 3.6, 6.0 Hz, 4H), 7.33 (d, *J* = 9.2 Hz, 4H), 7.24 (AA'BB', *J*<sub>AB</sub> = 3.6, 6.0 Hz, 4H), 7.19 (d, *J* = 2.0 Hz, 4H), 6.60-6.80 (m, 20H), 3.77 (s, 12H); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  155.9, 144.1, 143.6, 139.8, 132.2, 130.6, 127.6, 126.6, 126.2, 126.0, 124.5, 122.3, 120.9, 114.0, 113.9, 55.5; HRMS (MALDI-TOF): *m/z* calcd for C<sub>68H52N4O4</sub>: 988.3989 [M]<sup>+</sup>; found 988.4022.

**1m**: Yield 9%; m.p. 216.1–218.9°C (decomp.); <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.98 (s, 2H), 7.88 (s, 2H), 7.62 (d, J = 9.2 Hz, 4H), 7.48 (t, J = 2.0 Hz, 2H), 7.42 (d, J = 2.0 Hz, 4H), 7.22 (t, J = 8.0 Hz, 2H), 7.07 (d, J = 8.4 Hz, 8H), 6.98 (dd, J = 2.0, 9.2 Hz, 4H), 6.84 (d, J = 9.2 Hz, 8H), 6.68 (dd, J = 2.0, 8.0 Hz, 4H), 3.81 (s, 12H); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  156.2, 148.9, 145.4, 140.5, 133.3, 130.4, 129.0, 127.4, 127.1, 125.7, 122.8, 122.0, 121.6, 119.8, 115.1, 114.6, 55.5; HRMS (FAB): m/z calcd for C<sub>68</sub>H<sub>52</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>: 988.3989 [M]<sup>+</sup>; found 988.4014.

**1p**: Yield 16%; mp 314.3–316.6°C; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ 8.14 (s, 2H), 7.752 (d, J = 8.8 Hz, 4H), 7.750 (s, 2H), 7.23 (d, J = 2.0 Hz, 4H), 7.15-7.20 (m, 12H), 7.12 (s, 8H), 6.87 (d, J = 7.2 Hz, 8H), 3.82 (s, 12H); <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) δ 156.2, 146.3, 143.8, 140.1, 133.3, 128.9, 127.2, 127.0, 126.7, 125.6, 122.3, 121.6, 114.7, 114.2, 55.5; HRMS–FAB: m/z [M]<sup>+</sup> calcd for C<sub>68</sub>H<sub>52</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>: 988.3989; found: 988.3956.

**2**: Yield 49%; mp: 233–235 °C; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ 8.15 (s, 1H), 7.76 (d, *J* = 9.2 Hz, 2H), 7.71 (s, 1H), 7.22-

7.27 (m, 6H), 7.17 (dd, J = 1.6, 8.8 Hz, 2H), 7.09-7.14 (m, 8H), 6.99 (t, J = 7.2 Hz, 2H), 6.85 (d, J = 8.8 Hz, 4H), 3.81 (s, 6H); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz)  $\delta$  156.3, 147.9, 145.3, 140.5, 133.2, 129.1, 128.9, 127.7, 127.4, 125.6, 123.5, 123.3, 122.3, 122.2, 116.6, 114.8, 55.5; HRMS(FAB): m/z calcd for C<sub>40</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 572.2464 [M]<sup>+</sup>; found 572.2504.

#### 4-3 X線結晶構造解析

回折データはRigaku Varimax with Saturn CCD回折計で収集し, Mo Kα線 (λ=0.71073Å) を用いて,最大20値 55.0°まで測定した.解析ソフトは,1mではYadokari-XG 2009 programを,1pと1oはOlex 2を使用した.構造は 直接法 (SHELXS-97:1m, SHELXT ver.2018/2:1p,1o) で解析し,その後,全行列最小二乗法 (SHELXL-97:1m, SHELXL 2018/3:1p,1o) で精密化した.

**1p**: Formula C<sub>68</sub>H<sub>52</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>·2(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>), F. W. 1235.36, crystal size  $0.21 \times 0.07 \times 0.02$  mm<sup>3</sup>, triclinic, space group  $P\overline{1}$  (#2), a = 9.127(3), b = 14.525(4), c = 25.320(7) Å, a = 102.579(3),  $\beta = 91.124(4)$ ,  $\gamma = 105.374(4)^{\circ}$ , V = 3148.2(16) Å<sup>3</sup>, Z = 2,  $D_{calc} = 1.30$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu$ (Mo K $\alpha$ ) = 0.85 cm<sup>-1</sup>, T = 123 K, Number of data 14348, Number of data used 9247 ( $I > 2.0\sigma(I)$ ), R1 = 0.0822, wR2 = 0.2050, GOF 1.067. CCDC 1957318.

**1m**: Formula C<sub>68</sub>H<sub>52</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>·2(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>), F. W. 1235.36, crystal size  $0.14 \times 0.09 \times 0.02$  mm<sup>3</sup>, monoclinic, space group *P*1 (#2), *a* = 12.466(4), *b* = 12.729(4), *c* = 19.968(7) Å, *a* = 95.749(4), *β* = 94.594(5), *γ* = 99.382(6)°, *V* = 3095.4(18) Å<sup>3</sup>, *Z* = 2, *D*<sub>calc</sub> = 1.33 g cm<sup>-3</sup>,  $\mu$ (Mo K $\alpha$ ) = 0.86 cm<sup>-1</sup>, *T* = 123 K, Number of data 14093, Number of data used 8517 (*I*>2.0 $\sigma$ (*I*)), *R*1 = 0.072, *wR*2 = 0.1534, GOF 1.059. CCDC 1957317.

**10**: Formula C<sub>68</sub>H<sub>52</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>·2.5(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>), F. W. 1296.91, crystal size  $0.16 \times 0.08 \times 0.05$  mm<sup>3</sup>, triclinic, space group  $P\overline{1}$  (#2), a = 14.1201(3), b = 15.9036(4), c = 17.7131(5) Å, a = 106.861(2),  $\beta = 101.585(2)$ ,  $\gamma = 113.761(2)^{\circ}$ , V = 3246.74(15) Å<sup>3</sup>, Z = 2,  $D_{calc} = 1.33$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu$ (Mo K $\alpha$ ) = 0.87 cm<sup>-1</sup>, T = 123 K, Number of data 11877, Number of data used 8657 ( $I > 2.0\sigma(I)$ ), R1 = 0.0825, wR2 = 0.2273, GOF 1.011. CCDC 1957319.

Copies of the data can be obtained free of charge via http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html (or from the Cambridge Crystallographic Data Centre, 12, Union Road, Cambridge, CB2 1EZ, UK; Fax: +44 1223 336033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

#### 参考文献

- 1) 本論文は, JNM ECS400とautoflex speedを利用してデータ発表した論文をレビューしたものであり, 原著論文は次のものである: T. Iwanaga, T. Komori, H. Sato, S. Suzuki, T. Yamauchi, Y. Misaki, H. Sato, S. Toyota, J. Org. Chem. 2021, 86, 11370. 2) A. Ito, Y. Ono, K. Tanaka, J. Org. Chem. 1999, 64, 8236.
- 3) A. Ito, Y. Yokoyama, R. Aihara, K. Fukui, S. Eguchi, K. Shizu, T. Sato, K. Tanaka, Angew. Chem. Int. Ed. 2010, 49, 8205.
- 4) D. Sakamaki, A. Ito, Y. Tsutsui, S. Seki, J. Org. Chem. 2017, 82, 13348.
- 5) P. Ruiz-Castillo, S. L. Buchwald, Chem. Rev. 2016, 116, 12564.
- 6) S. I. Hauck, K. V. lakshmi, J. F. Hartwig, Org. Lett. 1999, 1, 2057.
- 7) T. D. Selby, S. C. Blackstock, Org. Lett. 1999, 1, 2053.
- 8) R. Kurata, D. Sakamaki, M. Ueba, M. Kinoshita, T. Iwanaga, T. Matsumoto, A. Ito, Org. Lett. 2017, 19, 4371.
- 9) Y. Yamamoto, K. Wakamatsu, T. Iwanaga, H. Sato, S. Toyota, Chem. Asian J. 2016, 11, 1370.

# Synthesis and Structures of 2,7-Anthrylene-based Azacyclophanes

Takashi Komori and Tetsuo Iwanaga

Department of Chemistry, Faculty of Science Okayama University of Science, 1-1 Ridai-cho, Kita-ku, Okayama 700-0005, Japan

A series of novel azacyclophanes, composed of both 2,7-anthrylene and corresponding phenylenediamine units, were designed and synthesized by the Buchwald–Hartwig coupling reaction. These synthesis aimed to investigate their structural properties and electronic spectra. X-ray structural analyses revealed that compounds **10** and **1m** exhibited an alternating orientation of the phenylene and anthrylene units along the azacyclophane rim, reminiscent of the 1,3-alternate structure found in calix[4]arene. In contrast, compound **1p** had a planar structure with 2,7-anthrylene units predominantly integrated within the macrocyclic framework. All analogs exhibited absorption bands in the P-band region, ranging from 390 to 490 nm, with the longest wavelength absorption peaks observed at approximately 425 nm for **1p**, **10**, and **1m**.

Our results indicated that 2,7-substituted anthrylene is an attractive fundamental unit that can be incorporated into macrocyclic structures to exploit the properties of extended  $\pi$ -conjugated systems. Cyclic arylamines hold potential in organic materials, particularly as hole-transporting materials, as they can enhance resistance to oxidation states by eliminating terminal amine groups.

Keywords: azacyclophane; cross coupling; absorption spectrum; molecular structure.

## 化学修飾による難燃性リグノセルロースナノファイバーの作成

## 留目 太輔・大坂 昇<sup>\*</sup>

岡山理科大学理学研究科化学専攻 \*岡山理科大学理学部化学科

#### 1. 緒言

近年、カーボンニュートラルの観点から、植物から得られるセルロースナノファイバー(CNF)が注目を集 めている。CNFは様々な優れた特徴を有するが、中でもセルロース分子間で多数の水素結合を形成するため 高強度であり、また、軽量であることから高分子の補強繊維として期待されている。しかし、可燃性である ため安全面が要求される分野での実用化は困難である。難燃性を付与するには、吸熱分解による熱伝達の抑 制や熱分解により発生した可燃性ガスのトラップ、熱源や酸素を遮断するための炭化層の形成など、難燃元 素による燃焼サイクルの停止が必要である。一般的に、BrやPなどの難燃元素を含む難燃剤が添加されるが、 可塑化による力学物性の低下やブリードアウトなど様々な問題が生じる。一方、CNF表面にヘミセルロース やリグニンが被覆したリグノセルロースナノファイバー(LCNF)は、CNF由来の優れた特徴に加え、製造工 程の少なさゆえに低コストである。特に、メトキシ基やカルボニル基などの官能基を有するフェノール性化 合物であるリグニンが表面にあるため、LCNFは豊富な反応性を示す<sup>1)</sup>。さらに、リグニンは燃焼時に炭化層 を形成するため難燃性を向上させることが知られている<sup>2)</sup>。

本研究では、吸熱分解するN、炭化層を形成するP、ラジカルトラップするBrを含む臭素系難燃剤(FR)を 合成したのち、FRを化学修飾したLCNF(FRLCNF)を作成することで、優れた難燃性を付与した高機能繊維 の開発を行った<sup>3)</sup>。しかし、Brは燃焼促進を担うラジカルをトラップする優れた難燃元素であるが、ダイオキ シンを発生するなど環境や人体への悪影響が懸念点となる。そこで、化学修飾によるハロゲンフリーで、か つ水溶媒のみを用いた低環境負荷なプロセスで作成した自己消火性LCNFについても報告する。

#### 2. 実験

まずFRの合成、続いてFRLCNFの作成方法について説明する(Scheme 1)。MgCl<sub>2</sub>0.05 gを加え、N<sub>2</sub>雰囲気下にしたのち、dry pyridine 6 mL、phosphorous chloride 1 mLを加え0 ℃で攪拌した。その後、dry THF 8 mLに溶かした2,4,6-tribromophenol 7.7 gを混合物中にゆっくり滴下し、混合物を室温で1晩、50 ℃で11時間攪拌した。再び0 ℃まで冷却後、dry THF 8 mLに溶かしたmelamine monomer 1.4 gをゆっくり滴下し、室温で一晩、60 ℃で24時間攪拌した。粗生成物はtolueneによりpyridine/THF溶媒を共沸させ溶媒を除去したのち、熱水で副生成物を洗浄しFRを得た。



Scheme 1 Synthesis of FR and preparation of FRLCNF

続いてLCNF 18g(乾燥重量 1.0g)、FR 1.1g、H2O 100 mL、hexadecyltrimethylammonium bromide 1.7 mgを

超音波で10分間分散した。その後formaldehyde 水溶液 1.4 mLをゆっくり滴下し、50 ℃で17時間、60 ℃で7時 間攪拌した。室温まで放冷後、H<sub>2</sub>O、acetoneを用いて洗浄し、Mannich反応によりFRが化学修飾したLCNF (FRLCNF)を作成した。

次に、化学修飾によるハロゲンフリーな自己消火性LCNFの作成方法を説明する(Scheme 2)。LCNF 18 g (乾燥重量 1.0 g)、melamine monomer 0.63 g、H<sub>2</sub>O 100 mLを超音波で10分間分散した。続いて、0.1 M酢酸を 用いてpH 6にしたのち、formaldehyde 水溶液 0.5 mLをゆっくり滴下し、室温で1時間、50 ℃で8時間攪拌し た。室温まで放冷後、0.5 M NaOHを用いてpH 9にし、Mannich反応によりmelamineが化学修飾したLCNF (MLCNF)を作成した。MLCNFは90 ℃の熱水で洗浄し精製した。精製したMLCNF 18 g(乾燥重量 1.0 g)、 H<sub>2</sub>O 100 mLを室温で1時間攪拌したのち、Polyphosphoric acid (PPA) 1.0 gをゆっくり滴下し、室温で1時間、 90 ℃で1時間攪拌した。蒸留水を用いて洗浄し、MLCNFにPPAが結合したMPPLCNFを作成した。



上記の化学修飾の評価としてFT-IR/ATR (FT/IR 4700、JASCO、積算回数64、分解能2.0 cm<sup>-1</sup>)、CHN元素分析 (JM-11、ジェイ・サイエンス・ラボ)、P元素分析 (UV-1700、島津製作所)を行った。また物性評価とし て、FE-SEM (SU 8010、日立)、有効酸素指数,LOI (ON-1、スガ試験機)、TG-DTA (DTG 60、島津製作所、 昇温速度 10 °C/min、Air 200 cc/min)を用いて物性評価を行った。元素分析、TG-DTA、FE-SEMはtert-butyl alcoholで置換したのち凍結乾燥したサンプルを用いた。また、LOIでは溶媒キャスト法により作成したプレート (100×15×15 mm)を用いた。

#### 3. 結果と考察

Fig. 1にFT-IR/ATRの結果を示す。FR (a) 由来の1643 cm<sup>-1</sup> (NH<sub>2</sub> bending vibration) のピークがFRLCNF (b) では消失した。また、元素分析の結果から、FRLCNFに Nが含有していた (Table 1) 。これらの結果から、FR 中の一級アミンとLCNF中のフェノールとのMannich 反応により、FRがLCNFに化学修飾していることが示 された。また、FE-SEM観察を行ったところ、FRLCNF はLCNF同様の繊維形態を保っていた (Fig. 2) 。

Fig. 3にLCNF、FRLCNFの燃焼試験およびLOIの結果 を示す。LCNF(a)のLOIは20であり、着火直後激しく 燃焼し、6秒後に燃え尽きた。一方、FRLCNF(b)は 着火しても炎は燃え広がらず、LOI=46と優れた難燃 性を示した。

Fig. 4にTG-DTAの結果を示す。LCNFでは主に 255 ℃~350 ℃にかけて非晶性であるヘミセルロー スが速やかに分解し、その後405 ℃までに結晶性であ るセルロースが分解する<sup>2)</sup>。リグニンは広い範囲で緩 やかに熱分解し、600 ℃において炭化層が7.0 %残っ た。一方、FRLCNFはLCNFよりも低温側(240 ℃)か ら急速に熱分解を始めた。これはNの吸熱分解により LCNFへの熱伝達が抑制され、さらにはBrによるラジ カルトラップが行われていることが示唆される。



Fig. 1 FT-IR/ATR spectra of (a) FR and (b)FRLCNF Table 1 Elemental Analysis of LCNF and FRLCNF (%)



Fig. 2 FE-SEM images of (a) LCNF and (b) FRLCNF







FRLCNF

また290 ℃~600 ℃の範囲では、重量減少が緩やかになった。これはPの酸化により炭化層が形成され、熱分解を抑制したことが示唆される。

100

80

FT-IR/ATRの結果 (Fig.5) から、LCNF (a) と比較し  $\tau$  MLCNF (b)  $target 1589 \text{ cm}^{-1}$  (NH<sub>2</sub> bending vibration) 813  $cm^{-1}$  (out of place of triazine rings) のピークが現れた。 これは、Mannich反応によりmelamineがLCNFに化学修 飾した一方で、PPAと結合する一級アミンが残存してい ることを示唆している。また、MPPLCNF(c)では1589 cm<sup>-1</sup>のピークが消失し、一部triazine由来のピークが813 cm<sup>-1</sup>から786 cm<sup>-1</sup>にシフトした<sup>4</sup>)。このことからmelamine にPPAが結合していることを示唆している。さらに、元 素分析の結果からMPPLCNFにはNとPが含有していた (Table 2)。これらの結果から、化学修飾により難燃元 素であるNとPが導入されたMPPLCNFであることが明 らかになった。しかし、元素分析の結果からmelamine1 分子に対してPPAが1~1.5原子しか結合していなかっ た。これは、PPAの加水分解による低分子化、もしくは PPAによるリグニンの分解が示唆される。

凝集体の有無やリグニンの分解を調べるために FE-SEM観察を行った(Fig. 6)。MLCNF作成中の副 反応として、phenolとformaldehyde およびmelamine とformaldehydeの縮合反応によりCH2やmelamineを 架橋点としたLCNFの凝集が懸念点であったが、繊維 幅に大きな変化はなかった(Fig. 6a)。また、 MPPLCNFの作成段階で、強酸であるPPAによるリグ ニンの分解が考えられたが、繊維形態に大きな変化 はなかった(Fig. 6b)。

Fig. 7にMLCNF、MPPLCNFの燃焼試験およびLOI の結果を示す。MLCNF(Fig. 7a)は着火しても炎は 燃え広がらず緩やかに燃焼し続け、LOI=22を示し た。また、MPPLCNF(Fig. 7b)では着火直後すぐに 消火し、LOI=26を示した。

Fig.8にTG-DTAの結果を示す。MLCNFの分解挙動 はLCNFとほぼ同じであったが、350℃での残渣を比 較すると32%から39%に増加した。これはNの吸熱



Fig. 5 FT-IR/ATR spectra of (a) LCNF, (b) MLCNF, and (c) MPPLCNF

Table 2 Elemental Analysis of LCNF, MLCNF, and MPPLCNF (%)

	С	Н	Ν	Р	
LCNF	48.3	6.38	-	-	
MLCNF	47.9	6.12	1.52	-	
MPPLCNF	46.9	6.16	1.00	0.24	



Fig. 6 FE-SEM images of (a) MLCNF and (b) MPPLCNF



Fig. 7 Combustion test of (a) MLCNF and (b) MPPLCNF



MLCNF, and MPPLCNF

分解によりLCNFの分解が抑制されていることを示唆している。また、MPPLCNFでは約250 ℃~320 ℃にかけ ての重量減少がLCNF、MLCNFよりも急になった。これはPPAの脱水縮合により炭化層が形成していることを 示唆しており、320 ℃ ~570 ℃の重量減少が炭化層により緩やかになったと考えられる。

#### 4. まとめ

吸熱分解するN、炭化層を形成するP、ラジカルトラップするBrを含む臭素系難燃剤を合成した。それを Mannich反応によりLCNFに化学修飾することで、優れた難燃繊維を作成した。また、水溶媒のみを用いた低 環境負荷なプロセスで、melamineを化学修飾したLCNFを作成し、さらにPPAをイオン結合させることでハロ ゲンフリーな自己消火性LCNFを作成した。しかし、Pの修飾率が期待したほど高くなっておらず、優れた難 燃性を得るには至っていない。

#### 参考文献

- 1) H. Yang, et al., Green Chemistry, 2020, 22, 2129-2161.
- 2) H. Yang, et al., Fuel, 2007, 86, 1781-1788.
- 3) F. Ono, eet al., RSC advances, 2022, 12, 3300-3308.
- 4) H. Zhu, et al., RSC advances, 2014, 4, 55271-55279.

# Preparation of flame-retardant lignocellulose nanofibers by chemical modification

Daisuke Todome, Noboru Osaka\*,

Department of Chemistry, Graduate School of Science, \* Department of Chemistry, Faculty of Science, Okayama University of Science, 1-1 Ridai-cho, Kita-ku, Okayama 700-0005, Japan

In this study, we synthesized brominated flame retardants containing N, which endothermally decomposes, P, which forms a carbonized layer, and Br, which traps radicals, and then prepared lignocellulose nanofibers (LCNFs) chemically modified with FRs to develop a high-performance fiber with excellent flame retardant properties. However, although Br is an excellent flame retardant element that traps radicals responsible for combustion acceleration, its adverse effects on the environment and human health, such as the generation of dioxin, are a concern. Therefore, we report a halogen-free self-extinguishing LCNF with chemical modification prepared by a low-environmental-impact process using aqueous solvents.

**Keywords:** lignocellulose nanofiber; flame retardant; halogen-free; low-environmental-impact process

### パイ拡張アセチレン色素-単層カーボンナノチューブ複合体を用いた 光電変換素子の開発<sup>1)</sup>

-フェロセンとアントラセンとの共同効果による

単層カーボンナノチューブへの物理吸着-

渡部 光·奥田 靖浩<sup>\*</sup>·岩永 哲夫<sup>\*\*</sup>·折田 明浩<sup>\*</sup>

岡山理科大学大学院工学研究博士課程システム科学専攻 \*岡山理科大学工学部応用化学科 \*\*岡山理科大学理学部化学科

1-1 緒言

単層カーボンナノチューブは、炭素のグラフェンシートが管状に丸まった構造を持つ素材であり、その丸 まり方によって金属的な性質や半導体的な性質など興味深い特性を示す。単層カーボンナノチューブは、フ ラーレンなどの電子受容体と組み合わせた際に、紫外光や可視光下で電荷分離状態を引き起こし光電変換素 子としての機能する。このため、軽量で柔軟性のある光電変換デバイスの材料として期待されている。その ー方で、カーボンナノチューブを用いた光電変換は太陽光利用効率が充分でないことが課題とされており、 特に可視光線や長波長領域の吸収効率の向上が求められる。本研究では、長波長領域での可視光吸収能の改 善を目指し有機色素と単層カーボンナノチューブの複合化を試みる。具体的には、可視光を吸収するパイ共 役アセチレンにフェロセンを導入し、単層カーボンナノチューブとの複合体を形成する。フェロセンは単層 カーボンナノチューブに強く吸着する性質があり、この特性を利用して色素と単層カーボンナノチューブの 複合体を効率的に形成できると考えた。

#### 2-1 アセチレン色素合成合成

単層カーボンナノチューブ(SWCNT)との複合化に有効 な吸着基としてフェロセンを設定し、可視光色素3を設 計した。また、可視光を効率よく吸収できるようアント ラセンをパイ共役系に組み込み、その両端にドナー(ア ミノ基)とアクセプター(シアノ基)を置換した。色素 3は臭化アリール1と末端アセチレン2との薗頭カップリ ングから合成した(図1)。アミノ基およびシアノ基で 置換した臭化アリール1は入手が容易な9,10-ジブロモ アントラセンを出発原料に用い、薗頭カップリングを繰 り返すことで合成した。一方、3はパラヨード安息香酸 とフェロセンとのFriedel-Craftsアシル化反応に続く 薗頭カップリングから合成した。その後、1と2を薗頭カ ップリングで連結することにより色素3を得た。



図1. 色素3の合成

重クロロホルムを用いて、得られたアセチレン色素 3の<sup>13</sup>C NMR測定を行ったところ、アセチレン炭素に帰 属される6種類の4級炭素(70.5,71.7,72.9,78.3, 86.2, and 89.5 ppm)が観測された。また、アセチレ ン色素とフェロセンとを連結するカルボニル基の4 級炭素は 198.0 ppmに観測された。

クロロホルム中で色素3の紫外可視吸収スペクトル を測定した(図2)。最大吸収波長が493 nm( $\varepsilon$ 5.8 x 10<sup>4</sup> L/molcm)に観測され、吸収末端は600 nmまで達し た。B3LYP/6-31G(d)レベルでTD-DFT計算を行ったとこ ろ、この吸収帯がHOMO-LUMO遷移に帰属されることが 分かった。また、HOMOはトリフェニルアミン側に広が り、LUMOはシアノベンゼンを中心に広がることが示され た(図3)。色素3は可視光を効果的に吸収する一方で、 ほとんど蛍光を示さない。510-580 nmに僅かな発光が観 測されるにすぎない(蛍光量子収率Φ < 0.03)。これは フェロセンに含まれる鉄イオンの重原子効果に起因する 消光と考えられる。

#### 2-2 アセチレン色素とSWCNTとの複合化

色素3とSWCNTとの複合化を次の手順で行った。色素3 (4.0 mg) とSWCNT (MEIJO Arc(SO), 2.0 mg) とをクロ

ロホルム (2.0 mL) に懸濁させ、超音波洗浄機を用いて1時間超音波照射を行った。メンブレンフィルター (PTFE type, pore size 0.5 µm)を用いて沪過した後、得られた粉末をクロロホルム (10.0 mL) に懸濁さ

せ、超音波洗浄機を用いて30分超 音波照射を行った。目視でクロロ ホルムが着色しなくなるまで、洗 浄・沪過を繰り返した。洗浄液か ら回収された色素3の重量測定か ら、SWCNTには色素3が8.6 wt%程 度吸着されていることが分かっ た。走査型電子顕微鏡を用いた複 合体3-SWCNTのエネルギー分散型 X線分光法分析(EDS)より、SWCNT の表面に色素3が吸着しているこ と、また、SWCNTの炭素133個あた りに一分子の色素3が吸着してい ることが分かった(図4)。

他の分光学的手法でも複合化 が確認された。UV-vis 吸収スペ クトルからは複合化によって色









図3. 色素3のHOMO(上)とLUMO(下)

STEM-BF
HAADF-STEM

STEM-SEI

STEM-SEI</td

図4. 色素3のエネルギー分散型X線分光法分析(EDS)

素の吸収波長が70 nm程度長波長化することが分かった(図5)。Raman分光からは 色素3とSWCNTとのシグナ ルが同時に観測され、複合化を示唆した。このとき、アセチレンの伸縮に帰属される2172 cm<sup>-1</sup>のシグナルは 2164 cm<sup>-1</sup>ヘシフトしており色素3とSWCNTとの強固な相互作用が見られる(図6)。一方、複合体3-SWCNTの<sup>1</sup>H NMR を測定したところ、色素3のシグナルは観測されなかった。この現象は、SWCNT上への強固な物理吸着に よる固定化、およびSWCNTからの環電流の効果に起因するものと考えられる。X線光電子分光法(XPS)の測定か らはフェロセン中の鉄イオンが観測され、SWCNT上に色素3が複合化されていることが確認された(図7)。





**図5.**UV-vis 吸収スペクトル 色素3(黄)と複 合体3-SWCNT(緑)

**図6.** Raman分光 色素3(緑), SWCNT(黒), 複合体3-SWCNT(赤)



図7. 複合体3-SWCNTのX線光電子分光(XPS)スペクトル

アントラセンとフェロセノイル基を置換したシリルアセチレン4を脱シリル化の後に酸化二量化してジイン体5を得た(図8)。色素5とSWCNTとを複合化したところ、複合体5-SWCNTが得られた。この場合にもRaman分光からは色素5のアセチレン伸縮に帰属される2169 cm<sup>-1</sup>のシグナルが2162 cm<sup>-1</sup>ヘシフトしていることが確認された。



図8. 色素5と複合体5-SWCNTの調製および5-SWCNTのRaman分光 色素5(緑), SWCNT(黒), 複合体 5-SWCNT(赤)

2-3 光電変換

複合体**3-SWCNT**を水溶性のデンドリマー (1,10-bis(decyloxy)decane core and ammonium terminals, BDDdendrimer) と複合化させ、水溶性を付与した(図9)。続いて、得られた**3-SWCNT/BDD**-デンドリマー複合体 を水に溶解し、犠牲電子供与体である1-ベンジル-1,4-ジヒドロニコチンアミド(BNAH)の共存下、メチルビ オローゲン(MV<sup>2+</sup>)の光触媒還元反応を調査した(図10)。**3-SWCNT/BDD**-デンドリマー (2.5  $\mu$ L)、MV<sup>2+</sup> (2.50 mg、9.72  $\mu$ mol)、およびBNAH (1.8 mg、8.40  $\mu$ mol)を石英セルに入れ、光学フィルター ( $\lambda$  > 422 nm) を通して300-Wキセノンアーク光を照射した。照射後すぐに、淡黄色の溶液は青色に変わり、光照射に対して 迅速な応答を示した。図11は時間依存の吸収スペクトル変化を示す。一電子還元されたMV<sup>2+</sup>(MV<sup>+</sup>)に帰属さ れる新しい吸収バンドが602 nmに観測された。この吸収バンドは、20分間にわたって光照射時間に比例して 増加した(図12)。この結果は色素3が光増感剤として機能し、3-SWCNT/BDD-デンドリマーのSWCNTs表面での 光誘起電子移動プロセスを介してMV<sup>2+</sup>にエネルギーが伝達され、MV<sup>++</sup>の形で保存されることを示している。



図11. MV<sup>2+</sup>光還元から生じたMV<sup>+</sup>の 吸収スペクトル



3-1 結言

アントラセンとフェロセンを置換したアセチレン色素を合成し、これを単層カーボンナノチューブ(SWCNT) と複合化することで光電変換素子を調製した。ここで示した有機色素とSWCNTとの複合体は、環境負荷の大き な金属や製造に膨大なエネルギーを必要とする単結晶シリコンを利用しないことから、より実用的な光電変 換として活用できる可能性をもつ。

#### 参考文献

1) H. Watanabe, K. Ekuni, Y. Okuda, R. Nakayama, K. Kawano, T. Iwanaga, A. Yamaguchi, T. Kiyomura, H. Miyake, M. Yamagami, T. Tajima, T. Kitai, T. Hayashi, N. Nishiyama, Y. Kusano, H. Kurata, Y. Takaguchi, A. Orita, "Composite Formation of Anthrylene- and Ferrocenoyl-Substituted Phenyleneethynylenes with Single-Wall Carbon Nanotubes (SWCNTs)" *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2023**, *96*, 57–64. 本報告に掲載した図は、この論文に用いた図を再掲した。

## Al<sub>3</sub>BC<sub>3</sub>単相試料の合成と微構造観察

牧 涼介・松村 峻汰・前田 朋之 ・平 初雄 ・ 草野 圭弘

岡山理科大学工学部応用化学科 \*岡山セラミックス技術振興財団

#### 1. 緒言

Al-B-C系の炭化物の一つであるAl<sub>3</sub>BC<sub>3</sub>は、高温における機械的特性の劣化が小さいことから、高温構造材 料として期待されている<sup>1)</sup>。Al-B-C系の化合物として、Al<sub>3</sub>BC<sub>3</sub>およびAl<sub>8</sub>B<sub>4</sub>C<sub>7</sub>が生成することが報告されて以 来、これらの正確な化学組成および結晶構造について検討が行われてきた<sup>2,3)</sup>。Hillebrechtらは、Al<sub>8</sub>B<sub>4</sub>C<sub>7</sub>の結 晶構造解析について検討した結果、この物質の正確な組成式はAl<sub>3</sub>BC<sub>3</sub>であることを報告した。Leeらは、Al<sub>3</sub>BC<sub>3</sub> は中間生成物であるAl<sub>4</sub>C<sub>3</sub>を経由して生成し、1100 °C以上の温度でAlおよびBが揮発するため、高純度のAl<sub>3</sub>BC<sub>3</sub> を得るためには、過剰のAlおよびBを加える必要があることを報告している<sup>4,5)</sup>。しかし、Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>およびBの融点 はそれぞれ2200 °Cおよび2000 °C付近と非常に高いことから、Al<sub>3</sub>BC<sub>3</sub>の生成機構については未だ不明な点が多 く、Al<sub>3</sub>BC<sub>3</sub>単相の合成法は確立していない。

本研究は、単相のAl<sub>3</sub>BC<sub>3</sub>の合成について検討し、得られたAl<sub>3</sub>BC<sub>3</sub>の結晶構造について詳細に検討することを目的とした。

#### 2. 実験方法

Al (99.89%, 粒径:~45µm)、B<sub>4</sub>C (>97%, 粒径:0.8µm)およびC (>99.1%, 粒径:300 nm)粉末を所定の組成と なるように秤量し、エタノールを加えた後、ボールミルにより1-24 h湿式混合を行った。混合粉末をカーボン るつぼに装填し、多目的高温炉[富士電波工業(株) FVPHP-R-5]を用いて高純度Ar気流中(2 L/min)にて1800 °C(昇温速度10°C/min)で3 h焼成した。得られた試料について、粉末X線回折装置(XRD, Bruker D2 PHASER)を 用いて生成相を同定した。試料の微構造観察は、走査型電子顕微鏡[SEM,(株)日立ハイテク SU8010]、透過型 電子顕微鏡[TEM,日本電子(株) JEM-2800]を用いて行った。TEM観察用の試料は、イオンシニング装置[日本 電子(株) IB-09060CIS]を用いて薄片化した試料について行った。TEM画像のシミュレーションは、マルチスラ イスシミュレーション(Mac Tempas)を用いて計算した。Al<sub>3</sub>BC<sub>3</sub>の元素比率について検討するため、誘導結合 プラズマ発光分光分析装置[ICP-AES,(株)島津製作所 ICPS-8100]による定量分析を行った。

#### 3. 結果および考察

図1に、本研究で得られた試料のXRDパターンを 示す。XRDパターンは、a = 0.5909 nmおよびc =1.5907 nmの三方晶( $P\overline{3}c1$ )として指数付けする事が できた。種々の組成の試料を作製し、格子定数を検 討した結果、組成による格子定数に変化はなく一定 であった。また、Al:B:C=3:1.28:3に調整した混合粉 末を熱処理した後、不純物を除去した試料について ICP-AESによる元素分析を行った結果、AlとBの比 率はAl:B=3:1であることを確認した。以上のことか ら、Al<sub>3</sub>BC<sub>3</sub>に固溶域はなく、定比化合物であること が分かった。以後、本研究で得られた物質(図1)を Al<sub>3</sub>BC<sub>3</sub>と称する。

Inoueらは、Al-B-C系においてAl8B4C7が生成し、 その結晶構造はa = 0.59118 nmおよびc = 15.915 nm





の六方晶(P63/mcm)であることを報告している<sup>2)</sup>。晶系は異なるが、格子定数がほぼ同じであることから、両相
а									b				:		1			С				
																			:		:	
			-															•	•		•	
				121	0 -				-									:	:		:	:
	•			•		•												:	:	.000	)4:	:
	. '		-							•			•0	002					:	-	:	
					• 1	12	0 -			٠						•3	030	:	:		1	120 :
	*	•		•														•	:	20		
	. '				•														:		•	
				-					- 45	•				*					÷		:	:
										•										•		
	•		-		•				1.1										-		:	
						[(	000	1]	1	2						[12	210]		•		•	[1100]
'n.	•	•		•		•		•	e.				•					f				
u.		۰.							0	*												
		•	•		•		•				•							-	:		:	
*								*		•			•			•				•		
		۰.								•			•	*		•	*		:	•	:	
· .	÷.,			-						•			•	*		•			:	•	:	:
									1.1		•	*	•			•				•		
•		•	•		•		•			•			•			•		:	:	•	:	:
· .	÷.,												•					1	:	•	:	1
						•		•					•			•	*		:	•	:	:
										•			•			•	*	:	:	•	:	:
										•			•			•				•		
	. 1	· .								*	•		•		•			1	:		:	1
													•						•		•	
				•				•					•									

図2 Al<sub>3</sub>BC<sub>3</sub>のEDパターン(a-c)および三方晶( $P\overline{3}c1$ , a = 0.5909 nmおよびc = 1.5907 nm)として計算した シミュレーションパターン(d-f)。

のXRDパターンは類似したパターンを示す。そこ で、Al<sub>3</sub>BC<sub>3</sub>の電子回折(ED)による結晶構造解析を 行った。図2のa-cは、Al<sub>3</sub>BC<sub>3</sub>のEDパターンを示し ており、図2d-fは三方晶(P3c1, a = 0.5909 nmおよび c = 1.5907 nm)として計算したシミュレーションパ ターンを示している。EDパターンとシミュレーシ ョンパターンの消滅則および回折強度が良く一致 していることから、Al<sub>3</sub>BC<sub>3</sub>は三方晶系であること が明らかである。また、六方晶( $P6_3/mcm$ )では( $10\overline{10}$ ) の反射は( $11\overline{20}$ )の反射と同じ強度で現れるはずで あるが、図2aおよび図2bの( $10\overline{10}$ )反射は弱い。以上 のことから、Al<sub>3</sub>BC<sub>3</sub>の結晶構造は、六方晶 ( $P6_3/mcm$ )ではなく三方晶( $P\overline{3}c1$ )である。

図3に、本研究で得られたAl<sub>3</sub>BC<sub>3</sub>の高分解能 [1 $\overline{1}$ 00]TEM像を示す。図中の挿入図(中上)は、デフ オーカス( $\Delta f$ )を-15.5 nm、試料厚さ(t)を1.02 nmと したシミュレーション像であり、TEM像と良く一 致していることから、本研究で得られたAl<sub>3</sub>BC<sub>3</sub>の 結晶構造モデルは妥当であることを示している。

#### 参考文献

1) S. Hashimoto, T. Ishihara, K. Inoue, S. Honda, Y. Iwamoto, S. Zhang, Synthesis and Mechanical



図3 Al<sub>3</sub>BC<sub>3</sub>結晶の高分解能[1<sup>1</sup>00] TEM像。図中の 左上および中上の挿入図は、それぞれEDパターン およびシミュレーション像。

Properties of Al<sub>8</sub>B<sub>4</sub>C<sub>7</sub>, J. Ceram. Soc. Jpn., 117 [1], 18-21, (2009).

- 2) Z. Inoue, H. Tanaka, Y. Inomata, Synthesis and X-ray Crystallography of Aluminium Boron Carbide, Al<sub>8</sub>B<sub>4</sub>C<sub>7</sub>, J. *Mater. Sci.*, **15** [12], 3036-3040, (1980).
- 3) H. Hillebrecht, F. D. Meyer, Synthesis, Structure, and Vibrational Spectra of Al<sub>3</sub>BC<sub>3</sub>, a Carbidecarboborate of Aluminum with Linear (C=B=C)<sup>5-</sup> Anions, Angew. Chem. Int. Ed., 35 [21], 2499-2450, (1996).
  4) S-H. Lee, J.Yin, L. Feng, J. S. Lee, Synthesis of Al<sub>3</sub>BC<sub>3</sub> Particulates by Carbo-Thermal Reduction Process-Parameter
- 4) S-H. Lee, J.Yin, L. Feng, J. S. Lee, Synthesis of Al<sub>3</sub>BC<sub>3</sub> Particulates by Carbo-Thermal Reduction Process-Parameter Optimization and Mechanism Analysis, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **122** [9], 772-776, (2014).
- 5) F. Li, Y. Zhou, L. He, B. Liu, J. Wang, Synthesis, Microstructure, and Mechanical Properties of Al<sub>3</sub>BC<sub>3</sub>, J. Ame. Ceram. Soc., **91**, [7], 2343-2348, (2008).

# Synthesis and Microstructure of Monophasic Al<sub>3</sub>BC<sub>3</sub>

Ryosuke Maki, Syunta Matsumura, Tomonori Maeda\*, Hatsuo Taira\* and

### Yoshihiro Kusano

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Okayama University of Science, 1-1 Ridaicho, Kita-ku, Okayama 700-0005, Japan \*Okayama Ceramics Research Foundation, 1406-18 Nishikatakami, Bizen, Okayama 705-0021, Japan

Ternary metal borocarbides, such as Al<sub>3</sub>BC<sub>3</sub>, have been considered promising candidates for lighweight structural components used at high temperatures. Many researchers reported that the addition of excess B<sub>4</sub>C is required to synthesize monophasic Al<sub>3</sub>BC<sub>3</sub> due to vaporization of boron during the heating process. However, the formation mechanism has not yet been clarified in detail. In this study, we successfully synthesized monophasic Al<sub>3</sub>BC<sub>3</sub> using Al, C and B<sub>4</sub>C powders at a stoichiometric ratio through a conventional solid-state reaction method. The result of elemental analysis indicated that the chemical composition of the obtained Al<sub>3</sub>BC<sub>3</sub> was Al:B = 3.00:1.00. The results of Rietveld refinement and microstructural observations clearly indicated that Al<sub>3</sub>BC<sub>3</sub> has a trigonal structure ( $P\bar{3}c1$ ) with a = 0.5909 nm and c = 1.5907 nm.

Keywords: aluminum borocarbide; refractory; microstructure; crystal structure.

# Eu<sup>2+</sup>を賦活したCa-Y-Si-O系蛍光体の合成と 結晶サイト工学に基づく発光特性制御

佐藤 泰史・大野 徳仁・冨田 恒之・垣花 眞人

岡山理科大学大学院理学研究科化学専攻 \*東海大学理学部化学科 \*\*東北大学多元物質科学研究所

#### 1. 緒言

「結晶サイト工学」とは、特定の結晶サイトに発光イオンを注入し、新しい発光の創出や励起・発光特性 を制御することである。<sup>1)</sup> 当グループでは、これまでにこの概念を用いて、従来、近紫外光励起により緑色発 光を示すと報告されたCa<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>において、青色光照射下で強い赤色発光の発現を報告した。<sup>2-3)</sup> 結晶サイ ト工学において蛍光体を検討する上で、従来では配位多面体の大きさの大小や配位子との結合距離などを考 慮するが、正確に結晶場の影響を考えるため、2種類の結晶場に関するパラメータを用いて検討を行った。1 つ目は、着目する陽イオンに関して陽イオンと配位子との結合距離から陽イオンの電荷を算出するBond Valence Sum (BVS)を用いた方法である。<sup>4-5)</sup> 2つ目は、結晶内の結晶サイトにおけるイオンが感じる静電的な エネルギーを算出するもので、格子内静電ポテンシャルと呼ばれる。<sup>6-7)</sup> これら2種類のパラメータは、着目 する陽イオンと配位する陰イオンとの間でのクーロン相互作用の大きさに応じて変化すると考えられ、BVS や格子内静電ポテンシャルが大きい結晶サイトでは相互作用が強く、発光占有した発光イオンからの発光色 は大きくレッドシフトすることが予想される。逆に、BVSや格子内静電ポテンシャルが小さい結晶サイトで は、クローン相互作用は弱く、発光色はブルーシフトすることが考えられる。<sup>8)</sup>

そこで本研究では、結晶サイト工学の概念に基づき、Eu<sup>2+</sup>からの赤色発光を示すシリケート系ホスト物質を 中心に物質探索を進めたところ、Ca-Y-Si-O系の酸化物がホスト物質として有望であることと考えた。Ca-Y-Si-O系化合物には、Ca<sub>3</sub>Y<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>、Ca<sub>2</sub>Y<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>9</sub>、Ca<sub>2</sub>Y<sub>8</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>26</sub>といったシリケート化合物に知られている。<sup>9-11)</sup> こ れらの物質はいずれもCa<sup>2+</sup>とY<sup>3+</sup>から成る多面体を介してSiO4四面体が頂点共有した結晶構造を有するシリケ ート化合物である。ここでCa<sup>2+</sup>とY<sup>3+</sup>は同一サイト(Ca/Yサイト)に一定の比率で占有し、サイトは複数の非 対称な配位環境をとる。<sup>9-11)</sup> そのため、これらの物質系ではf-d軌道間での電子遷移に伴い発光するEu<sup>2+</sup>および Ce<sup>3+</sup>を置換させることができる。そこで本研究では、Ca-Y-Si-O系化合物をホスト物質に結晶サイト工学の概 念を用いて、発光波長を決定する因子である発光イオンが占有する結晶サイトのBVSおよび格子内静電ポテ ンシャルに注目し、Eu<sup>2+</sup>を賦活したCa<sub>3-x</sub>Eu<sub>x</sub>Y<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>蛍光体における発光特性とEu<sup>2+</sup>を置換した結晶サイトと の関係について調査を行った。

#### 2. 実験方法

今回検討するCa-Y-Si-O系前駆体試料は、すべてアモルファス金属錯体法を用いて合成した。<sup>12)</sup> 80°Cに加熱 したリンゴ酸水溶液に、CaCO<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・3H<sub>2</sub>O、Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、硝酸セリウム溶液をそれぞれ溶解し、続いて1mol/L-Siに調整したプロピレングリコール修飾シラン(PGMS)を添加し、ホットスターラーにおいて約150°Cで加 熱撹拌を行い、溶液をゲル化した。この際、Eu<sup>2+</sup>賦活量はCaに対して、またCe<sup>3+</sup>賦活量はYに対してそれぞれ 1~15at%の割合で調整した。ゲル化後、マントルヒーターで灰化し、さらに1000°C、12時間で仮焼成を行い、 前駆体粉末を得た。この前駆体粉末をAr-H<sub>2</sub>ガス流通下で1400°C、4時間で還元焼成を行った。

作製した試料のキャラクタリゼーションは、粉末X線回折法(XRD, SmartLab, Rigaku)ならびにエネルギー 分散型X線分光法(EDS, INCA Energy, Oxford Instruments)を用いて行った。ここでEDS測定を行う際に、組 成分析を行う粒子の観察を走査型電子顕微鏡(SEM, JSM-6490, JEOL)により行った。励起・発光スペクトル は、フォトルミネッセンス測定(PL, FP-8500, JASCO)を用いて行った。

#### 3. 結果および考察

#### 3-1 結晶サイトの結晶場評価

まず、結晶サイトにおける結晶場分裂の度合いを 評価するため、Ca<sub>3</sub>Y<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>結晶内の各Ca/Yサイトに おけるBVSならびに格子内静電ポテンシャルを見 積もった。ここで、Ca/YサイトのBVSならびに格子 内静電ポテンシャルの算出は、結晶構造、電子・核 密度等の三次元データ、結晶外形の可視化プログラ ムである Visualization System for Electronic and Structural Analysis (VESTA)<sup>13)</sup>を用いた。Table. 1 に、既往のCa<sub>3</sub>Y<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>の結晶構造データ<sup>14)</sup>を用い て、VESTAにより算出したCa/Y(1)~(3)サイトでの BVSおよび格子内静電ポテンシャルを示す。Ca/Y(1) サイトでは他の2つのサイトに比べてBVSおよび格 Table 1 Ca<sub>3</sub>Y<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub> における各Ca/YサイトでのBVS、格子 内静電ポテンシャル、結晶格子体積、平均結合距離

多面体の構造 (9配位)	Са/Ү(1)	Ca/Y(2)	Ca/Y(3)
格子内静電 ポテンシャル	-1.82Å-1	-1.70Å <sup>-1</sup>	-1.59Å-1
BVS	2.78	2.43	2.08
結晶格子体積	32.2Å <sup>3</sup>	34.2Å <sup>3</sup>	34.4Å <sup>3</sup>
平均結合距離	2.60Å	2.74Å	2.58Å

子内静電ポテンシャルが高く、このサイトに置換したEu<sup>2+</sup>からの発光は長波長側に発現することが期待される。また、Ca/Y(3)サイトはBVSならびに格子内静電ポテンシャルは低いことから、このサイトに置換したEu<sup>2+</sup>からの発光は短波長で発現することが予想される。

3-2 試料のキャラクタリゼーション



Fig. 1 Ca<sub>3-x</sub>Eu<sub>x</sub>Y<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>試料(x=0.03~0.45)のXRDパターン

Table 2 EDS による Ca<sub>3-x</sub>Eu<sub>x</sub>Y<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub> 試料 (x=0.03~0.45)の元素分析結果

Ele	ment conter	nt (measured	l∕ideal)
	Met	al/ at.%	
Ca	Eu	Y	Si
36.8/37.1	0.35/0.38	26.9/25.0	35.9/37.5
35.6/35.3	1.52/1.88	24.4/25.0	38.4/37.5
33.6/31.5	3.34/3.75	24.1/25.0	38.7/37.5
31.7/25.9	5.14/5.62	23.1/25.0	38.7/37.5
	Ele Ca 36.8/37.1 35.6/35.3 33.6/31.5 31.7/25.9	Element conter           Met           Ca         Eu           36.8/37.1         0.35/0.38           35.6/35.3         1.52/1.88           33.6/31.5         3.34/3.75           31.7/25.9         5.14/5.62	Element content (measured           Metal / at.%           Ca         Eu         Y           36.8/37.1         0.35/0.38         26.9/25.0           35.6/35.3         1.52/1.88         24.4/25.0           33.6/31.5         3.34/3.75         24.1/25.0           31.7/25.9         5.14/5.62         23.1/25.0

作製したCa<sub>3-x</sub>Eu<sub>x</sub>Y<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>試料について、元素分析、結晶相同定、励起・発光特性評価を行った。まず走SEM を用いて試料の表面形態を観察し、そして1um領域でのEDSによる元素分析を行った。Table 2に示すように、 EDSの結果より、全ての試料の化学組成は理論値とほぼ同じであることを確認した。続いてFig. 1に、Ca<sub>3-x</sub>Eu<sub>x</sub>Y<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>試料のXRDパターンを示す。微量の不純物であるCa<sub>2</sub>Y<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>9</sub>およびCa<sub>2</sub>Y<sub>8</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>26</sub>の回折ピークが確認されたが、目的生成物であるCa<sub>3</sub>Y<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>が主相として確認できる。<sup>10)</sup>さらにこの主相のXRDパターンにおいて2 $\theta$ =48~49°の回折ピークを確認すると、Eu<sup>2+</sup>濃度に対する回折ピークの低角度側へのシフトが確認できる。この結果をEDSの結果と合わせて考えると、賦活したEu<sup>2+</sup>は主相であるCa<sub>3</sub>Y<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>格子内に置換し、その 量は仕込み時のEu<sup>2+</sup>の濃度増加に伴い増加すると解釈できる。

Fig. 2に賦活した試料の励起・発光スペクトルを示す。励起波長365nmにおいて、発光ピークは、低Eu<sup>2+</sup>賦活 量の試料(Eu<sup>2+</sup>:1%)では、波長500nmの青緑発光を示すが、Eu<sup>2+</sup>賦活量の増加に従い長波長側ヘシフトし、高 濃度試料(Eu<sup>2+</sup>:15%)では、波長650nmを中心とする赤色発光を示した。この長波長シフトは、少量のEu<sup>2+</sup>賦 活量ではほとんど生じないCa/Y(1)サイトへのEu<sup>2+</sup>の占有が原因であり、発光に寄与するEu<sup>2+</sup>は周囲のイオン との相互作用が強い結晶サイトに占有していることを示唆している。

#### 3-2 Eu<sup>2+</sup>の占有率評価と発光特性の関係

次にこの発光波長のレッドシフトの要因を解 明するにあたり、どのサイトが長波長シフトに寄 与しているかを調べるために、各サイトのEu<sup>2+</sup>の 占有率を見積もる。一般に結晶サイトにおけるカ チオンの占有率は、リートベルト解析法を用いて 求めることができる。結晶サイトに2種類のカチ オンが存在した場合、両イオンの占有率を算出す ることは可能である。一方、3種類以上のカチオン が存在する場合、リートベルト解析法により占有 するカチオンの占有率を正確に算出することは 困難である。そこで、Eu<sup>2+</sup>をSr<sup>2+</sup>に置き換えたCa<sub>3-</sub> xSr<sub>x</sub>Y<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>試料を作製し、Sr<sup>2+</sup>の占有率からリー



Fig. 2 Ca<sub>3-x</sub>Eu<sub>x</sub>Y<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>(x=0.03~0.45)の励起・発光スペクトル

トベルト解析を行うことで、各サイトにおけるEu<sup>2+</sup>の占有率を見積もることにした。X線回折において、散乱 されたX線強度は、散乱原子がもつ電子数に依存する。ここで、Y<sup>3+</sup>とSr<sup>2+</sup>は電子配置([Ar]3d<sup>10</sup>4s<sup>2</sup>4p<sup>6</sup>)が同じ であり、X線に対する原子散乱因子はほぼ同じと見做すことができる。<sup>15)</sup>さらにEu<sup>2+</sup>とSr<sup>2+</sup>とのイオン半径が ほぼ同じであり、<sup>16)</sup> Ca<sub>3-x</sub>Eu<sub>x</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>12</sub>系とCa<sub>3-x</sub>Sr<sub>x</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>12</sub>系の結晶構造およびCa/YサイトへのEuまたはSr置換の濃 度に対する傾向はほぼ同じと考えられる。以上のことから、上記の手順によりCa<sub>3</sub>Y<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>結晶内におけるSr<sup>2+</sup> の<u>占有率</u>を算出することで、Eu<sup>2+</sup>の占有率を予想することが可能になる。

まず、Sr<sup>2+</sup>濃度(x)をEu<sup>2+</sup>濃度(x)と同じ0,1,5, 10,15%としたCa<sub>3-x</sub>Sr<sub>x</sub>Y<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>試料(x=0.00, 0.03,0.15,0.30,0.45)を作製し結晶相の確認を 行った。Fig.3に各Sr<sup>2+</sup>濃度のCa<sub>3-x</sub>Sr<sub>x</sub>Y<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>試 料のXRDパターンを示す。いずれの試料とも Eu<sup>2+</sup>試料と同じ結晶構造(空間群:*Pnam*)の回 折パターンを示すと共に、Eu<sup>2+</sup>試料と同様に Sr<sup>2+</sup>の増加に伴い、回折ピークが低角度側にシ フトすることを確認した。このことから、Sr<sup>2+</sup> 置換試料についてもEu<sup>2+</sup>置換試料と同じCa/Y サイトへの占有が期待される。



次にXRDパターンを用いて、リートベルト解析を行い、置換したSr<sup>2+</sup>をY<sup>3+</sup>と仮定することで、各サイトでのCa<sup>2+</sup>とY<sup>3+</sup>の占有率を見積り、Sr<sup>2+</sup>未添加のCa<sub>3</sub>Y<sub>2</sub>SiO<sub>12</sub>試料のリートベルト解析から得られた各サイトのY<sup>3+</sup>の占有率との差分をSr<sup>2+</sup>の占有率とすることで、Ca<sub>3-x</sub>Eu<sub>x</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>12</sub>系における各Eu<sup>2+</sup>試料でのEu<sup>2+</sup>占有率を評価した。Table 4にCa<sub>3-x</sub>Sr<sub>x</sub>Y<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>試料に対する解析結果を示す。Sr濃度(x)の増加に伴い、Ca/Y(1)および (2)サイトのY<sup>3+</sup>の占有率の変化は非常に小さい。一方、Ca/Y(3)サイトのY<sup>3+</sup>の占有率はSr<sup>2+</sup>濃度の増加に伴い系統的に増加している。続いて、各サイトにおけるSr<sup>2+</sup>の占有率をTable 5に示す。Ca/Y(1)サイトでのSr<sup>2+</sup>の占有率について系統的な変化は確認できなかった。一方、Ca/Y(2)および (3)サイトについては、いずれもSr<sup>2+</sup>の占有率はSr濃度の増加に伴い増加しており、特にCa/Y(3)サイトのSr<sup>2+</sup>の占有率は、顕著に増加していることが確認できた。このことから、置換したSr<sup>2+</sup>は主に Ca/Y(3)サイトに優先的に占有し、Ca/Y(1)および (2)サイトにはほとんど置換しないことが予想される。

#### Table 4 Ca<sub>3-x</sub>Sr<sub>x</sub>Y<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>における各サイトのY<sup>3+</sup>の占有率

Sr(%)	Ca/Y(1)	Ca/Y(2)	Ca/Y(3)
0	0.48	0.30	0.07
1	0.43	0.30	0.08
5	0.47	0.31	0.15
10	0.46	0.31	0.22
15	0.47	0.33	0.30

#### Table 5 Ca<sub>3-x</sub>Sr<sub>x</sub>Y<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>における各サイトのSr<sup>2+</sup>の占有率

Sr(%)	Ca/Y(1)	Ca/Y(2)	Ca/Y(3)
0	0	0	0
1	- 0.05	0.0	+ 0.01
5	- 0.01	+ 0.01	+ 0.08
10	- 0.02	+ 0.01	+ 0.15
15	- 0.01	+ 0.03	+ 0.23

このCa<sub>3-x</sub>Sr<sub>x</sub>Y<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>系でのリートベルト解析結果から、Ca<sub>3-x</sub>Eu<sub>x</sub>Y<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>系におけるEu<sup>2+</sup>置換と発光の関係性 を考察する。まずEu<sup>2+</sup>は、主にCa/Y(3)サイトに優先的に置換することが予想され、低Eu濃度(1~5%)の試 料において確認された緑色発光はCa/Y(3)サイトに置換したEu<sup>2+</sup>によると解釈できる。そして、Eu濃度の増加 に伴いCa/Y(3)サイトに置換したEu<sup>2+</sup>からの緑色発光は低下し、これはこの結晶サイトにおける濃度消光が原 因であると予想される。一方、Eu<sup>2+</sup>濃度の増加に伴い、観測される黄色発光および赤色発光はCa/Y(1)または (2)サイトからの発光であると考えられる。特に赤色発光は、Ca/Y(1)サイトに置換した微量のEu<sup>2+</sup>からの発光 であると予想できる。この理由は、Ca/Y(1)サイトにおける格子静電内ポテンシャルおよびBVSの値が他のサ イトに比べて大きく、このサイトに置換したEu<sup>2+</sup>は強い結晶場の影響を受けることが予想されるためである。 以上のことから、Ca<sub>3-x</sub>Eu<sub>x</sub>Y<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>系において、高濃度Eu賦活における赤色発光は、結晶場の強いCa/Y(1)サイ トに置換したEu<sup>2+</sup>に由来すると結論づけられる。

#### 参考文献

- <sup>1)</sup> 佐藤泰史, 垣花眞人:"結晶サイト工学の概念に基づく酸化物系赤色蛍光体の探索", セラミックス 55 (2020) 810-813.
- <sup>2)</sup> Y. Sato, H. Kato, M. Kobayashi, T. Masaki, D. H. Yoon, M. Kakihana, Angew. Chem. Int. Ed. 53 (2014) 7756-7759.
- <sup>3)</sup> H. Kuwahara, Y. Sato, H. Kato, M. Kobayashi, T. Masaki, M. Kakihana, Chem. Lett. 45 (2016) 321-323.
- <sup>4)</sup> I.D. Brown, D. Altermatt, Acta Crystallogr. B41 (1985) 244–247.
- <sup>5)</sup> N. E. Brese and M. O'Keeffe, Acta Cryst. **B47** (1991) 192–197.
- <sup>6)</sup> W. Van Gool, A.G. Piken, J. Mater. Sci. 4 (1969) 95-104.
- <sup>7)</sup> T. Ishigaki, Z.S. Nikolic, T. Watanabe, N. Matsushita, M. Yoshimura, *Solid State Ionics* 180 (2009) 475–479.
- <sup>8)</sup> Y. Sato, R. Miyake, A. Tanigaki, S. Akiyama, K. Tomita, M. Kakihana, J. Lumin. 231 (2021) 117752.
- 9) T. Nagasawa, H. Yamane, M. Shimada, T. Endo, J. Ceram. Soc. Jpn., 106 (1997) 1367-1369.
- <sup>10)</sup> H. Yamane, T. Nagasawa, Y. Murakami, T. Kamata, D. Shindo, M. Shimada, T. Endo, *Mater. Res. Bull.*, **33** (1998) 845–853.
- <sup>11)</sup> T. Nagasawa, H. Yamane, S. Kubota, M. Shimada, J. Ceram. Soc. Jpn., 106 (1998) 1238–1241.
- <sup>12)</sup> Y. Sato, Y. Ohashi, Y. Iguchi, M. Kakihana, J. Solid State Chem. 277 (2019) 648-653.
- <sup>13)</sup> K. Momma, F. Izumi, J. Appl. Crystallogr. 44 (2011) 1272–1276.
- <sup>14)</sup> F. Izumi, K. Momma, Solid State Phenom. 130 (2007) 15–20.
- <sup>15)</sup> Int. Table Cryst. Vol. C, 3rd Ed. (2004) 579.
- <sup>16)</sup> R. D. Shannon, Acta Cryst. A32 (1976) 751–767.

# Synthesis and photoluminescence of Eu<sup>2+</sup>-activated Ca-Y-Si-O phosphors based on crystal-site engineering

Yasushi Sato, Yoshihito Ono, Koji Tomita\*, Masato Kakihana\*\*

Course of Chemistry, Graduate School of Science, Okayama University of Science, 1-1 Ridai-cho, Kita-ku, Okayama 700-0005, Japan \*Department of Chemistry, School of Science, Tokai University, 411 Kitakaname, Hiratsuka, Kanagawa, 259-1292, Japan \*\* Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai 259-1292, Japan

In this study, we synthesized  $Eu^{2+}$ -activated  $Ca_3Y_2Si_3O_{12}$  phosphors and evaluated their photoluminescence properties. It was confirmed that the emission spectra of the samples were shifted to long wavelength side in  $Eu^{2+}$ -activated to  $Ca_3Y_2Si_3O_{12}$  when  $Eu^{2+}$  concentrations were increased. Such red shifts of emission in  $Ca_3Y_2Si_3O_{12}$  based phosphors should be considered that  $Eu^{2+}$  occupied the Ca/Y sites that possessed high BVS or lattice self-potentials in  $Ca_3Y_2Si_3O_{12}$  lattice.

Keywords: Phosphors, Lanthanide ions, Crystal-site engineering

# 植物ホルモン・オーキシンの不活性化経路の解明

### 林 謙一郎

岡山理科大学・生命科学部・生物科学科

#### 緒言

オーキシンであるインドール 3-酢酸(IAA) は胚発生,花芽形成,側根形 成,頂芽優勢,光・重力屈性など,植物の分化・成長のあらゆる局面に関 与する。このような植物の複雑な形態形成や多様な環境応答には,オーキ シンの組織・細胞濃度の動的制御が重要である。オーキシンの組織・細胞 濃度は, ① IAA (内生オーキシン)の生合成, ② IAAの極性輸送 ③ IAA の不活性化・分解の3つのステップにより,協調して精緻に調節されてい る(図1)。<sup>1</sup> IAAはTrpから2段階の酵素反応で生合成される。生合成され たIAAは,核内受容体であるTIR1を活性化するとともに,排出輸送体や流入 輸送体により細胞内外へ輸送され,IAAの細胞濃度を調節する。さらに,オ ーキシンによりすみやかに発現誘導されるGH3酵素が,IAAにアミノ酸を縮 合させて不活性化し,細胞内IAA濃度を適切に維持すると考えられている。 2,3



近年のモデル植物シロイヌナズナの分子遺伝学の進歩により、オーキシン生合成経路の酵素と輸送に関 する輸送体の分子基盤が明らかとされた。一方、IAAの不活性化・分解については、酸化、アミノ酸複合体化、 配糖体化、エステル化など複数の経路が存在することが示唆されているが(図2)、不活性化経路の分子基盤の 全貌はいまだ不明である。IAAの安定同位体のフィーディング実験や代謝物分析から、IAAの酸化が主要な不 活性化経路であると提唱され、この酸化反応を触媒するIAA-2-oxidase遺伝子(AtDAO1)が、2016年に同定さ れた。しかしながら、主要な不活性化経路とされるにもかかわらず、AtDAO1酸化酵素の過剰発現体や欠損体 では、オーキシン欠乏や過剰の表現型が観察されず、IAAの酸化経路の生理的な役割は明確にされなかった。 <sup>4-6</sup>GH3酵素は、ATPの存在下でIAAのカルボン酸に、アスパラギン酸などのアミノ酸などを縮合させて不活性化

するIAA-アミノ酸複合体の合成酵素である。<sup>7</sup> GH3遺伝子は、IAAに応答して速やかに発現誘導さ れるとともに、植物体内には通常の数百倍のIAA-アミノ酸複合体が蓄積される。<sup>3</sup>GH3の過剰発現体 は極めて強いオーキシン欠乏の表現型を示す。<sup>8</sup> その一方でGH3の欠損変異体は、オーキシン過剰 の表現型をほとんど示さない。オーキシン過剰 の表現型をほとんど示さない。オーキシン過剰 の表現型をほとんど示さない。オーキシン避化 酵素による代謝経路とGH3酵素が触媒するアミノ 酸複合体化経路が互い相補して主要なオーキシ ン代謝経路を担い、配糖体化やメチル化は副次 的・局所的なオーキシン代謝に関与するモデルが 提唱されてきた。<sup>3</sup>オーキシン酸化酵素は、植物体 全体で発現しており、オーキシンにより発現誘導 を受けないことから、酸化代謝は常に一定量のオ



ーキシンを代謝する基盤的な役割を担い, GH3酵素が触媒するアミノ酸複合体化はオーキシン濃度の増減に対して素早く応答するので局所的なオーキシン濃度を制御するという生理的役割が推測されている。<sup>4.9</sup>

一方で、提唱されている不活性化経路のモデルと生理的役割は、不活性化酵素の変異体の解析結果と矛盾 する点が多く、申請者は不活性化経路の再検証が必要と考えた。しかしながらオーキシン不活性化に関与す る代謝酵素は、多重遺伝子ファミリーを形成しており、それぞれの経路が互いに相補しあうと考えられてい る。このため遺伝学的なアプローチでは、オーキシン不活性化経路の全貌を解明することは困難であった。 申請者らは、GH3阻害剤などの化学ツールを利用したアプローチから現在提唱されている不活性化経路は誤り であり、GH3とDAOが同一経路に直列に位置し、協調して働くオーキシン不活性化経路が存在する証拠を得た。 本研究では植物科学にのみならず、農業応用においても重要な問いであるオーキシン不活性化経路の決定に 成功したので報告する。<sup>2</sup>

#### 方法及び結果

IAAの不活性化の基盤的な役割を担うとされるDAO酸化酵素の欠損変異体においてもIAAは蓄積せず,また オーキシン過剰の表現型は観察されない。また、植物においてDAO酸化酵素を過剰発現させても、オーキシ ン欠損の表現型は観察されなかった(図3)。<sup>2,5,6</sup>これらから、DAO酸化酵素が、基質としてIAAを酸化し、 oxIAAへと変換しているというこれまでの報告に矛盾があった。



一方,代表者らが創製したGH3阻害剤であるKakeimide (KKI)で植物を処理すると,IAAが蓄積され,きわめ て強いオーキシン過剰の表現型が観察された。このことからIAA不活性化経路において、GH3酵素が律速段階 に位置することが確認された。さらに、オーキシンの不活性化に関わるgh3遺伝子の8種をすべて欠失させた 変異植物体では、KKI処理と同様に、きわめて強いオーキシン過剰の表現型を示した(図5 右図)。これら、 KKI処理した植物体や、gh3欠失変異体では、驚いたことに、DAO酸化酵素の生成物とされるoxIAAが蓄積し ていなかった。このことから、DAO酸化酵素はGH3酵素の下流に位置して、GH3酵素の生成物であるIAA-Asp やIAA-Gluを酸化する酵素であるとの仮説を立てて、UGT84B1,IAMT1,GH3,DAO1,ILR1の各種欠損変異体や それらの過剰発現体の構築とその解析を進めた。また、これらのIAA代謝酵素を大腸菌などで発現させて、そ の酵素活性を詳細に解析した。

本研究では、GH3酵素がIAA不活性化経路の中心となる律速酵素として働き、 IAAが不活性化をうけるこ とで細胞内IAA濃度が調節されるというモデルモデルに基づき、新しいGH3-ILR1-DAO経路によりIAAが不活性 化されると想定した。このGH3-ILR1-DAO経路においては、GH3とDAOが同一経路に直列に位置して逐次的に働 き、DAO酸化酵素は、IAA-アミノ酸複合体を基質として酸化し、不可逆的な不活性化体であるoxIAA-アミノ 酸複合体に代謝すると考えた。また、GH3酵素はIAAを、一時的なIAA貯蔵体であるIAA-アミノ酸複合体に変 換する酵素であると考えた。すなわち、これまで不可逆性の不活性化体と報告されてきたIAA-アミノ酸複合 体が、ILR1/ILL酵素により再活性化されて細胞内でIAAに再生される「IAA貯蔵体」であることを証明した。 本研究ではGH3酵素、ILR1/ILL加水分解酵素、およびDAO酸化酵素が協調して、IAAがリサイクルされる量と酸 化代謝される量を調節するというGH3-ILR1-DAO経路について研究を推進した。

#### オーキシン不活性化酵素 UGT84B1, IAMT1, DA01欠失変異体の表現型解析

新しく提唱するIAAの不活性化経路では、アミノ酸付加による不活性化(GH3酵素)が主に不活性化を担 うと考えられる。そこで、シロイヌナズナの UGT84B1, IAMT1および DAO酵素遺伝子の多重欠損変異体を構 築し、それら変異体の表現型と、IAAに対する感受性を検討した。GH3阻害剤KKIで処理すると、IAA生合成酵 素過剰発現株は、オーキシンが過剰に蓄積した強い表現型を示した。一方、UGT84B1, IAMT1および DAO1, DAO2 酵素遺伝子の4重欠失変異体は、野生株と比較してIAAに対する感受性に変化がないことから、これらの代謝 酵素遺伝子は、根などの通常の生育条件下ではIAAの不活性化にはほとんど関与していないことが示された (図4)。





図4 UGT84B1, IAMT1および DAO酵素遺伝子の多重欠損変異体の根のIAAに対する感受性および、IAA生合成酵素過剰発現株 35S:YUC1に対するKKIの作用。代謝酵素の4重欠損変異体においても、IAAに対しての感受性には変化がなかった。一方、IAA生合成酵素過 剰発現株は、GH3阻害剤KKIに対して、高感受性を示した。

#### GH3とILR1によるIAAの一時的貯蔵体への変換と再活性化機構

ケミカルスクリーニングより見出したGH3阻害剤の構造最適化と組換えGH3酵素に対する阻害特性や不活 性化酵素の変異体における感受性などを検討した。Kakeimideで処理すると、gh3の七重変異体と同様な、極 度にオーキシンが蓄積したと考えられる表現型が観察された。dao1欠損変異体では、このようなIAA過剰の表 現型が観察されないことから、DAOではなくGH3酵素によるアミノ酸付加がIAA不活性化の中心的な役割を果た していることが明らかになった。

GH3酵素の主要なIAA不活性化産物であるIAA-アスパラギン酸(IAA-Asp)やIAA-グルタミン酸(IAA-Glu) は、植物に対してオーキシン活性を示さない。このためIAA-Asp/IAA-GluはIAAの不可逆的な不活性化体と長い間考えられてきた。本研究では「ジカルボン酸であるIAA-Asp/IAA-GluはIAAの不可逆的な不活性化体と長い間考えられてきた。本研究では「ジカルボン酸であるIAA-Asp/IAA-Gluは細胞膜を透過しないので、IAA と加水分解されないためオーキシン活性を示さない」との仮説のもと、細胞膜透過性のIAA-Asp/IAA-Gluエ ステル体を合成した。これらのエステル体は膜透過後にIAAへと再活性化されて強いオーキシン活性を示した ことから(図5)、IAA-Asp/IAA-GluはIAAの貯蔵体であると推定した。さらにILR1/ILL再活性化酵素(加水分 解酵素)や*dao1*の欠失変異体はIAA-Asp/IAA-Gluジエステル体に非感受性であったことから、ILR1/ILL酵素 とDA01酵素がIAA-Asp/IAA-Glu からIAAへの再活性化経路に関わることが明らかになった。



WT:野生株, gh3-sept: gh3.1, 2, 3, 4, 5, 6, 17 欠損株 KKI: GH3 阻害剤 (kakeimide で処理)





IAA-Asp ジエステル体に対する感受性 IAA-Asp ジエステル体に対して、WT:野生株は、 IAA と同様な応答を示す。dao1 欠損株は、高感受性と なり、DAO1 過剰発現体 (DAO1 の) は、非感受性となる。

#### 組換えDA01酵素とILR1酵素の機能解析

大腸菌で組換えDAO酵素を発現,精製して,その酵素活性を測定した。組換えDAO1酵素は,IAA-AspをoxIAA-Aspへと酸化し、その反応速度はIAAの酸化速度に比べて2000倍以上速かった(図6)。また、DA01酵素の結晶 構造の分子結合計算結果も、DA01は、IAAよりも、IAA-アミノ酸複合体に対して高い親和性を示すことが示さ れた(図6中央, a-d)。さらに、イネのOsDAO組換え酵素も、同様にIAA-AspをoxIAA-Aspに酸化する活性を示 した。コムギ無細胞タンパク質合成系を用いて、組換えILR1酵素を調製し、酵素活性を測定したところ、ILR1 はIAA-Asp・IAA-Gluを加水分解してIAAを遊離するだけではなく, oxIAA-Asp・oxIAA-Gluを加水分解してoxIAA を生成する活性を示した(図6中央,右)。これらの酵素活性から,植物内においてもDA01は, IAA-アミノ酸 複合体の酸化酵素として働き、生じたoxIAA-アミノ酸が、ILR1により加水分解をうけて、oxIAAに代謝される ことが示された。



図6 組み換えDA01酵素とILR1酵素の酵素活性および、DA01酵素の結晶構造と基質の結合計算

### 不活性化酵素の欠失変異株・過剰発現体におけるIAA代謝中間体 の精密定量

シロイヌナズナのIAA不活性化を担う8種類のGH3酵素遺伝子 に加えて、IAA不活性化酵素のDA01、UGT84B1、IAMT1などの多重 欠損変異体と過剰発現体を作成し、それらのIAAやGH3阻害剤に 対する感受性を解析したところ, dao1, ugt84b1, iamt1の三重欠 損変異体ではIAAに対する感受性には変化がなく、GH3の多重変 異体のみがIAAに対して高感受性となったことから,主にGH3酵 素がIAA不活性化を担うと考えられた。また、過剰発現変異体に おいては, dao1変異体のみが, オーキシン欠乏の表現型を示さな かったことから、DAO1は、IAAを基質としないことが明らかにな



gh3 七重変異体は、内生 IAA 量が増加し、oxIAA 量が減少していた。 一方 dao 欠損株は、内生 IAA 量が変化しなかったが、oxIAA 量は低かった。

った。これら不活性化酵素変異体におけるIAA代謝産物をLC-MS/MSにより解析した結果(図7), dao1変異体 と同様にgh3七重欠損変異体(gh3-sept)では, oxIAAとoxIAA-Asp/Glu量が減少していた。さらに安定同位体 ラベルをしたIAAを投与し、oxIAAへの代謝を追跡したところ、gh3七重欠損変異体では、oxIAA量が激減した (図7,8)。また, *ilr1*変異体では, oxIAAが激減する一方, oxIAA- Gluが蓄積していた(図8)。これらの変 異体と過剰発現体に膜透過性のIAA-Asp/IAA-Gluのプロドラッグ体を投与して, LC-MS/MSで代謝産物量を測定 した。その結果, DAO1は, IAA-Asp/IAA-GluをoxIAA-Asp/Glu へと酸化する酵素であること, ILR1がoxIAA-Asp/Gluを加水分解してoxIAAを生成する酵素であることが示された。



最終的には図2に示したようにGH3とDAOが直列に配置され、GH3とILR1がIAA-Asp貯蔵体を介して、IAAのホメ オスタシスを調節するGH3-ILR1-DAO不活性化経路を決定することができた。

これらの研究成果は、世界に先駆けて,重要な植物ホルモンであるオーキシンの不活性化経路を決定したも のであり,植物の環境応答や形態形成など,植物成長の根幹にかかわるオーキシンの細胞内濃度の制御に関 わる極めて重要な研究成果であり,植物科学のみならず,農業分野でも大変重要な発見である。

Hayashi KI\*, Arai K, Aoi Y, Tanaka Y, Hira H, Guo R, Hu Y, Ge C, Zhao Y, Kasahara H et al.. The main oxidative inactivation pathway of the plant hormone auxin. Nature Commun (2021)12: 6752. で、論文発表した。また、植物科学の学術誌Nature Plantsにおいて、2ページの記事で紹介された。 (Two pathways become one Nat Plants. (2021) 7(12):1546-1547.)

#### 参考文献

- 1. Hayashi, K. I., Chemical Biology in Auxin Research. Cold Spring Harb Perspect Biol 2021, 13 (5).
- Hayashi, K. I.; Arai, K.; Aoi, Y.; Tanaka, Y.; Hira, H.; Guo, R.; Hu, Y.; Ge, C.; Zhao, Y.; Kasahara, H.; Fukui, K., The main oxidative inactivation pathway of the plant hormone auxin. *Nat Commun* 2021, 12 (1), 6752.
- 3. Casanova-Saez, R.; Mateo-Bonmati, E.; Ljung, K., Auxin Metabolism in Plants. Cold Spring Harb Perspect Biol 2021, 13 (3), a039867.
- 4. Zhang, J.; Peer, W. A., Auxin homeostasis: the DAO of catabolism. J Exp Bot 2017, 68 (12), 3145-3154.
- Zhang, J.; Lin, J. E.; Harris, C.; Campos Mastrotti Pereira, F.; Wu, F.; Blakeslee, J. J.; Peer, W. A., DAO1 catalyzes temporal and tissue-specific oxidative inactivation of auxin in Arabidopsis thaliana. *Proc Natl Acad Sci U S A* 2016, *113* (39), 11010-5.
- Porco, S.; Pencik, A.; Rashed, A.; Voss, U.; Casanova-Saez, R.; Bishopp, A.; Golebiowska, A.; Bhosale, R.; Swarup, R.; Swarup, K.; Penakova, P.; Novak, O.; Staswick, P.; Hedden, P.; Phillips, A. L.; Vissenberg, K.; Bennett, M. J.; Ljung, K., Dioxygenase-encoding AtDAO1 gene controls IAA oxidation and homeostasis in Arabidopsis. *Proc Natl Acad Sci U S A* 2016, *113* (39), 11016-21.
- Park, J. E.; Park, J. Y.; Kim, Y. S.; Staswick, P. E.; Jeon, J.; Yun, J.; Kim, S. Y.; Kim, J.; Lee, Y. H.; Park, C. M., GH3-mediated auxin homeostasis links growth regulation with stress adaptation response in Arabidopsis. *J Biol Chem* 2007, 282 (13), 10036-10046.
- Takase, T.; Nakazawa, M.; Ishikawa, A.; Kawashima, M.; Ichikawa, T.; Takahashi, N.; Shimada, H.; Manabe, K.; Matsui, M., ydk1-D, an auxin-responsive GH3 mutant that is involved in hypocotyl and root elongation. *The Plant journal : for cell and molecular biology* **2004**, *37* (4), 471-83.
- Mellor, N.; Band, L. R.; Pencik, A.; Novak, O.; Rashed, A.; Holman, T.; Wilson, M. H.; Voss, U.; Bishopp, A.; King, J. R.; Ljung, K.; Bennett, M. J.; Owen, M. R., Dynamic regulation of auxin oxidase and conjugating enzymes AtDAO1 and GH3 modulates auxin homeostasis. *Proc Natl Acad Sci U S A* 2016, *113* (39), 11022-7.

# 電子スピン共鳴(ESR)測定装置

#### 豊田 新

岡山理科大学研究社会連携機構古生物学・年代学研究センター

#### 1. 電子スピン共鳴とは

電子スピン共鳴は、電子が磁気モーメントをもつために、磁場中でエネルギー準位が分裂することを利用 して不対電子を検出する物理的な測定手法である。電子の磁気モーメントの向きは磁場中で、磁場に平行と 反平行の向きに量子化され、磁場の向きのエネルギーの低い状態から、反対の向きのエネルギーの高い状態 へ、マイクロ波を吸収することによって遷移する現象を電子スピン共鳴(electron spin resonance, ESR) という。これの測定のために、試料を磁場中に置き、マイクロ波の吸収を計測する。不対電子が持つ磁気モ ーメントは、自身の磁気モーメントと電子が存在する軌道による角運動量による磁気モーメントの和になる こと、また電子が感じる磁場はその電子のまわりの他の電子や原子核、結晶場によって変わること等のため、 共鳴が起こる磁場は、化学種、結晶の種類、また磁場と結晶の向きの関係などに依存する。これを利用して、 新たにラジカル種や結晶中でのモデルを議論、同定したり、あるいは既知のラジカル種であることを確認し たりできる。一方、信号強度(マイクロ波の吸収量)によって、不対電子の量を(多くの場合は相対的に)求 めることができる。ESRは不対電子を持つ化学種に関連した、さまざまな物理、化学の分野の研究に用い られる(本センターだより、ESR測定装置紹介を参照)。

#### 2. 放射線による照射効果によって生成するラジカルへの応用

筆者は、上記の研究分野のうち、放射線によって結晶中に生成する安定なラジカルを定量することによっ て、物質への放射線の吸収線量を求めることを基礎とする研究に従事してきた。1つは、被曝線量を計測す る線量計測といわれる分野であり、生体から測定試料を採取して計測を行う場合、特に、生体線量計測とい う。ESR生体線量計測にはヒドロキシアパタイトでできている歯のエナメルが用いられてきており、今回 の稿で紹介する論文はないが、関連の研究を進めてきている。他方は、年代測定であり、これは自然放射線 によって試料中に生成するラジカルの量を求め、自然放射線による年間線量率を考慮して年代を算出する方 法である。これまでに、化石の歯のエナメル、アラゴナイト、カルサイト、石膏、石英、重晶石などが年代測 定で有用であることが示されてきた。

筆者は、石英中に生成するラジカル(常磁性格子欠陥)の生成と消滅に関する研究を進めると共に、応用 的な研究を行ってきた。石英は地球の表層に普遍的に存在する鉱物であるため、応用範囲が広く、テフラ、 断層、石器、堆積物などの年代測定ができるとされているが問題点も多い。一方、重晶石に関しては、年代測 定の可能性が以前に示されていたものの、筆者らが初めて海底熱水域に生成する重晶石に対して実用的に年 代測定が可能であることを示したことから、年代測定研究がスタートした。本稿では、2つの研究例について 紹介する。

U. Sayin, S. Toyoda, I. Isik, G. Ekici, U. Rabia, Y. Semiz, R. Biyik, A. Ozmen (2022) ESR/OSL Dating and Firing Temperature Determination of Archeological Pottery from Kumyer Location in Turkey, Applied Magnetic Resonance, 53, 1361-1374.

トルコのkumyerにある人類遺跡から発見された土器にから石英を抽出し年代測定を行った。土器の原料は 堆積物であるため、原料と考えられる堆積物についても石英を抽出してESR測定を行ったところ、石英の 酸素空孔に不対電子がとらえられたE<sub>1</sub>'中心が原料の堆積物には観測されたが、土器の石英には、ガンマ線照 射後300℃で加熱しても、この信号は観測されなかった。これは、土器が600℃以上の高温で加熱されたこと を意味する。つまり、土器生成の際に十分に高温で加熱されて、年代測定に使用される信号が消滅していた ことが確認されたことになる。この上で、石英のSiをAlを置き換えて放射線によって生成した電気的なホー ルをとらえたAl中心を用いて被曝線量を求め、年代を計算したところ、4750年という値を得た。一方、同様 の原理に基づく光刺激ルミネッセンス(OSL)年代測定では、4100年となり、これら2つの年代値は誤差の範 囲で一致した。

Tsang, M.-Y., Toyoda, S., Tomita, M., and Yamamoto, Y. (2022) Thermal Stability and Closure Temperature of Barite for Electron Spin Resonance Dating. Quaternary Geochronology, 71, 101332.

年代測定を行うときに、用いている信号の熱安定性は、どのようなイベントの年代を得ているのか、また どのような後世の熱擾乱の影響を受けるのかを知る上で、その定量的な評価が重要である。本論文では重晶 石のESR年代測定に用いているSO3<sup>-</sup>ラジカルの熱安定性を詳細に調べた。等温加熱実験によって減衰の機構 を調べたところ、二次反応に従うことがわかった。これを考慮して、熱安定性を評価するアレニウス図を作 成して活性化エネルギーを求めたところ、平均して2.1eVとなった。これを用いて寿命を求めたところ100℃ で8 Ma (800万年)となった。また、閉鎖温度(冷却過程においてその年代の示す温度)を求めたところ、冷 却速度に依存するが、大まかに200℃程度という値が得られた。



# 3960Tsunami 蛍光寿命測定装置

励起光源:半導体励起 Nd:YV04 レーザー (Spectra-Physics Millennia-V),

Ti:Sapphire レーザー (Spectra-Physics Tsunami 3960/50-M2S),

2 倍波発生装置 (Spectra-Physics 3980-6S)

測定装置:回折格子制御装置(浜松ホトニクス C5094),

ストリークカメラ (浜松ホトニクス C4334)。

試 料:液体、固体、粉末、薄膜

用 途:時間分解発光減衰測定、時間分解発光スペクトル測定、蛍光半減期(寿命)解析、 電子・エネルギー移動速度解析、蛍光共鳴エネルギー移動(FRET)解析、蛍光異方性解析な ど

仕 様:励起波長 ~400nm、パルス幅 ~100fs、検出波長領域400-800、 検出時間分解能 2×10-12秒~10-6秒

【機器概要】

フェムト秒チタンサファイア パルスレーザー光 [波長約400nm (1 nm = 1 ×10<sup>-9</sup> m)、パルス幅約100fs (1 fs =1 ×10<sup>-15</sup> s)]を照射し、 試料からでる発光を励起波長 (波長約400nm)から800nmの間の多波長 (35~130nmの領域)マルチチ ャンネルで高速 (2×10<sup>-12</sup>秒~10<sup>-6</sup>秒間隔)に測定し、 測定データをコンピュータ に転送する。発光強度の時間変化をコンピュータで解析することにより、サンプルの発光 の半減期を求めることができる。 発光スペクトルも同時に測定し、 10<sup>-9</sup>~10<sup>-6</sup>秒オ ーダーのスペクトルの時間変化も得られ、 発光強度の時間 ・ 波長依存性の3次元図も作 成できる。発光減衰は通常単一指数関数で再現できるが、 単一指数関数でない減衰の場合 でも、 コンピュータで解析することにより反応速度定数などのパラメーターを得ることが できる。例えば発光減衰の解析から得られた蛍光体から受容体へのエネルギーや電子の移 動速度から、発光体・受容体間距離を明らかにすることもできる。 また、 蛍光分子環境の

変化(発光体周辺の微視的 粘度等の微視的環境)や光 化学反応により生成する分 子による発光スペクトルの 時間変化も観測可能であ る。液体のサンプルだけで なく、粉末や固体サンプル での時間分解発光スペクト ルおよび発光減衰測定が可 能である。



# 電子スピン共鳴(ESR)測定装置

パルス電子スピン共鳴測定装置(日本電子) PX-2300

Xバンド (9GHz), Qバンド (26GHz) における連続波電子スピン共鳴測定

パルス電子スピン共鳴測定(現在故障中)

測定温度 4 - 473 K (Xバンド及びパルスESR測定)

室温のみ (Qバンド)

磁場中に置かれた不対電子が、ゼーマンエ ネルギー分裂に相当するエネルギーのマイク ロ波を吸収する(電子スピン共鳴)ことを利用 して、物質中の不対電子を測定する装置であ る。

粉末試料の場合、標準の石英試料管に入れ て測定するが、ゴニオメータ(一軸)による単 結晶の測定、特殊セルを用いることによって 水溶液の測定も可能である。



2017 年度にマイクロ波ユニットが最新のタイプに更新されたため、現状で、最新の電子 スピン共鳴想定装置と同等の感度を実現している。

不対電子の分光因子であるg値や、不対電子のまわりに存在する、磁気モーメントをもつ 原子核による超微細構造などを手がかりにして、ラジカルの種類を特定し、その量を測定で きる。この測定手法によって、次のような研究が行われてきている。

- (1) 反応性の高い有機ラジカルの生体への影響、また体内のこうしたラジカルを消去する 物質を調べる。
- (2) 結晶中の常磁性格子欠陥の構造を調べる。
- (3) 常磁性格子欠陥が放射線によって生成することを利用して、歯などの生体試料の過去の被曝線量を計測して事故被曝線量を求める。
- (4) 石英、重晶石などの鉱物に生成する常磁性格子欠陥の量から、自然放射線による被曝 線量を求め、地質学的、人類学的試料の年代を求める。
- (5) 英、重晶石などの鉱物に生成する常磁性格子欠陥の量から、自然放射線による被曝線 量を求め、地質学的、人類学的試料の年代を求める。
- (6) 錯体の構造決定を行う。

発表論文

Tsang, M.-Y., Toyoda, S., Tomita, M., and Yamamoto, Y. (2022) Thermal Stability and Closure Temperature of Barite for Electron Spin Resonance Dating. Quaternary Geochronology, 71, 101332. https://doi.org/10.1016/j.quageo.2022.101332 U. Sayin, S. Toyoda, I. Isik, G. Ekici, U. Rabia, Y. Semiz, R. Biyik, A. Ozmen (2022) ESR/OSL Dating and Firing Temperature Determination of Archeological Pottery from Kumyer Location in Turkey, Applied Magnetic Resonance, 53, 1361-1374, https://doi.org/10.1007/s00723-022-01481-z

#### MPMS 磁気特性測定装置(高感度磁化率測定装置)

米国 Quantum Design 社製 MPMS-XL5
印加磁場範囲 -50 kOe~+50 kOe (-5T~+5T)
温度可変範囲 1.9 K~400 K (300 K~800 K 高温炉使用時)
相対感度: 2×10<sup>-7</sup>emu (2×10<sup>-10</sup>Am<sup>2</sup>@50 kOe); 最大測定値: ±5 emu
RSO 測定, 連続温度スイープ測定
ヘリウムガス再凝縮装置(EverCool)による自動液化運転

【機器概要】

MPMS は、液体ヘリウムを使用して SQUID(量子干渉磁束計)と超伝導マグネ ットを組み合わせた万能型の磁気特性測定 装置である。

印加磁場発生に超伝導マグネットを用い ており、最大±50 kOe (±5T)までの直流 磁場を印加することができる。また、ヘリウ ムガス雰囲気中で試料空間の温度を 1.9 K から 400 K の範囲で変えることができるほ



か、オプションの高温用オーブンを組み込めば、300 K から 800 K の範囲での加熱測定が 可能である。このような広い条件下で、SQUID を用いることで磁化 (磁化率) 、磁気ヒ ステリシス特性やそれらの温度変化を極めて高感度(~10<sup>-7</sup>emu=10<sup>-10</sup>Am<sup>2</sup>)で測定できる。

これらの特徴により、次項に示すように広い分野の多種類の測定を極低温までで行うことができる。本機器は、磁性・物性科学を含め広い科学分野では必要不可欠な機器である。

本学の MPMS は 2004 年に導入され、上記の特徴を活かして無機化学、物性物理、磁性 材料、超伝導、環境・岩石磁気などの広い分野で利用されてきた。さらに、汎用端子群を付 けたプローブを使用して、強磁場・極低温下での磁性以外の物性を測定する研究も行われ、 成果を上げている。液体ヘリウム槽内で蒸発したヘリウムガスは冷却器(EverCool)によ って自動的に再液化され、サンプルスペースの冷却などで失った液体ヘリウムも常温のガ スボンベから液化充填できるため、トランスファーによる液体ヘリウムの使用量は従来の ものと比べて著しく低くなっている。また、空の状態から完全にガスの液化充填だけで駅逓 ヘリウムを賄うこともでき、事実上の液体ヘリウムフリーな運用も行える。昨今のヘリウム 供給事情では、供給不足と価格高騰のせいで多くの機関で液体ヘリウムを使用する機器の 運用に問題を抱えているが、本機はヘリウムガスボンベの価格上昇による運用コストの上 昇はあるものの、安定に運用されている。また、運用開始から 20 年経っているが、導入時 のカタログスペックを維持したまま高感度で磁化の測定を行えており、総合機器センター 設置機器中最も使用時間の長い機器でもある。

【使用研究分野】

- 磁性物理全般・・・強磁性、温度による転移等
- 低温物性、強磁場下の物性物理・・・強磁場低温化の電気伝導率等
- 材料・超伝導・・・超伝導転移(完全反磁性)の確認、保磁力・残留磁化の測定等
- 無機化学・・・金属の価数測定等
- 岩石磁気・環境磁気・考古理学・・・含有強磁性鉱物の同定、鉱物の磁性の測定等

【研究成果】 (2021-22 年度)

(論文等)

- Acheampong, D.K.B., Kirihara, K., Ogawa, R., Sunatsuki, Y., Suzuki, T., "Versatility of coordination modes of N'-(pyridin-2-ylmethylene) picolinoylhydrazidate in the mononuclear cobalt(III) and polynuclear cobalt(II) complexes", Inorganica Chimica Acta, 525, 120464 (2021)
- **畠山唯達**, 古地磁気学・岩石磁気学と考古学, 講座:考古学と関連科学, 亀田修一, 白石純 編, pp.115-131, (2022)
- Kataoka, Y., Imasaki, N., Yano, N., Mitsumi, M. and Handa, M., (2021) Redox-triggered reversible modulation of intense near-infrared and visible absorption using a paddlewheel-type diruthenium(III) complex, *Dalton Trans.*, 50, 9547–9553.
- Sato, M., Kimura, Y., Tanaka, S., Hatakeyama, T., Sugita, S., Nakamuna, T., Tachibana, S.,
  Yurimoto, H., Noguchi, T., Okazaki, R., Yabuta, H., Naraoka, H., Sakamoto, K., Yada, T.,
  Nishimura, M., Nakato, A., Miyazaki, A., Yogata, K., Abe, M., Okada, T., Usui, T.,
  Yoshikawa, M., Saiki, T., Terui, F., Nakazawa, S., Watanabe, S., Tsuda, Y., Rock Magnetic
  Characterization of Returned Samples From Asteroid (162173) Ryugu: Implications for
  Paleomagnetic Interpretation and Paleointensity Estimation, J. Geophys. R: Planets, 127,
  e2022JE007405, https://doi.org/10.1029/2022JE007405 (2022)
- Tanabe, Y., Ito, Y., Sugawara, K., Jeong, S., Ohto, T., Nishiuchi, T., Kawada, N., Kimura, S., Aleman, C.F., Takahashi, T., Kotani, M., Chen, M.-W., Coexistence of Urbach-Tail-Like Localized States and Metallic Conduction Channels in Nitrogen-Doped 3D Curved Graphene, Adv. Mat., 34, 2205986 (2022), <u>https://doi.org/10.1002/adma.202205986</u>
- 田邉洋一, 伊藤良一, 化学 78(3), 40-44 (2023)
- Tema. E, Santos, Y., Trindade, R., Hartmann, G.A., Hatakeyama, T., Terra-Nova, F., Matsumoto, N., Mitsumoto, J., Gulmini, M., Archaeointensity record of weak field recurrence in Japan: New data from Late Yayoi and Kofun ceramic artifacts, Geophys. J. Int., 233, 950-963, https://doi.org/10.1093/gji/ggac498 (2023)

(2023年度以降に出版・受理されたもの4件)

(学会等発表)

**畠山唯達**, 森本蓮, 白石純, 窯跡から出土する土器片に対する岩石磁気学的測定, 地球電磁 気・地球惑星圏学会第 152 回講演会, R004-P07, 相模原市産業会館 & オンライン, 2022 年 11 月 3~7 日, (2022)

ほか計10件

SEM Scanning Electron Microscope(走查電子顕微鏡)

【機器概要】

JEOL (日本電子)社製 JSM6490 倍率 ~30 万倍 画像モード 二次電子像、反射電子像 試料ステージ:X 125mmm,Y 100mm,Z 80mm 付属装置:エネルギー分散型X線分析装置(EDS),結晶方位解析装置(EBSD)

【機器紹介】

本装置は、固体試料の表面を拡大してその構造を観察する装置で、金属、無機、有機物質 試料のいずれも観察可能である。観察には2 種類の画像を用いることができる。試料の表面 形態を詳しく観察するときには、二次電子像を 用い、本装置を用いた観察倍率は数千倍から 数万倍である。金属材料を観察するときは、通 常特別な処理を施さずそのまま観察するが、 無機物質と有機物質については、電導性がな



いため, 試料に導電性を付すために、観察に先だって炭素または金等で蒸着処理を行う必要があ る。また, 形態観察をしながら EDS を用いると, 微細な構造を観察しながら, 観察場所の元素の種 類を分析 (定性分析)したり, 観察面が平滑であれば, 元素の濃度分布の測定を行なうことができる。 蒸着を行なう必要がある試料については, EDS 観察の際には, 炭素を蒸着する。また, 前もって付 属の検出器に液体窒素を補給する必要がある。二次電子を用いた観察の他に, 反射電子を用い た観察も可能である。反射電子像には, 試料表面の形態の情報とともに観察視野にある元素の種 類の情報も含まれているので, 元素分布の確認には極めて有効な像である。本装置には, 二次電 子像用と反射電子像用の検出器がそれぞれ装置内に組み込まれており, 画像の切り替えは極め て容易である。また, 金属などの表面が平滑で結晶質の試料については, 観察部分に生成してい る結晶の種類と方位や大きさを、結晶方位解析装置(EBSD)を用いることが出来る。この ときは, EDS でまず観察したい部分の元素組成を決定し, さらに EBSD を用いることにより, 結晶の 種類と配向方位, 大きさを決定する。本装置の特色は操作性が良いことで, 試料表面の形態観察 のみであれば, 初心者でも2日程度の講習で数千倍の倍率の像を簡単に得ることが出来る。 形態 観察の方法を修得したのち, さらに2日程度の講習で EDS による元素分布観察を行なうことができ る。 【研究業績】

- <u>T. Niihara</u>, Y. Tsuduki, K. Misawa, T. Yokoyama, S. Yoneda, "Petrology and mineralogy of the Beardsley H5 chondrite: Implications for impact melting", LPSC54 (2023) #2052.
- <u>Y. Sato</u>, C. Kumashiro, K. Okimoto, K. Tomita, and M. Kakihana: "Synthesis and photoluminescence properties of Ca<sub>3</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub> with high Eu<sup>2+</sup> concentration", J. Ceram. Soc. Jpn., 130 (2022) 48-54.
- <u>T. Niihara</u>, K. Misawa, Y. Kusaba, "Calcium distribution in Elephant Moraine A79001: Comparison with other martian meteorites" LPSC53 (2022) #1368.
- 4. <u>Y. Sato</u>, R. Miyake, A. Tanigaki, S. Akiyama, K. Tomita, and M. Kakihana: "A novel Eu<sup>2+</sup>-activated calcium zirconium silicate phosphor: Ca<sub>3</sub>ZrSi<sub>2</sub>O<sub>9</sub>:Eu<sup>2+</sup>", J. Lumin. **231** (2021) 117752.

多層膜極微小単結晶構造解析装置(株式会社 Rigaku)

【装置概要】

高輝度微小焦点 X 線発生装置 (デュアルターゲット搭載 Mo および Cu) 分解能可変多層膜ミラー ゴニオメーター部 高感度 CCD X 線検出器 試料吹付式温度調整装置 制御解析システム

【装置紹介】

この装置は試料の単結晶に X 線を照射 し、その回折 X 線の強度を測定すること

装置内部の様子

により、単結晶の中での原子の配列や、結晶内の分子の構造を決定することができる装置 です。新規な化合物の研究を行うとき、その化合物の構造がはっきりと決まっていること はとても重要な情報になります。

この装置の特徴は、まず、非常に強力な X 線を発生できることです。このことは、大き さが非常に小さい単結晶の回折 X 線の強度を高精度で測定することができることを意味し ています。この装置が極微小単結晶構造解析装置と呼ばれているのはこのためです。この 装置では、強力な X 線を効率的に集光する多層膜集光ミラーと、高感度で高速に読み取り が可能な CCD 方式 2 次元 X 線検出器を組み合わせることで、より強力な X 線を結晶試料へ と導くことにより、非常に弱い極微小結晶からの回折 X 線を十分な制度で測定することが できるように構成されています。

この装置には、吹付式温度調整装置が装備されています。この装置は、空気中の窒素ガスを抽出し、極低温冷却機を使って熱交換することにより、低温窒素ガスを発生させることができます。その低温窒素ガスを試料にふけつけることで、試料を-180℃まで冷却しながら測定を行うことが可能です。これにより、結晶中の分子の熱振動等を抑えて、より高精度な構造の決定を行ったり、構造の温度変化や相転移などに対応した測定を行ったりすることも可能です。

本装置で測定した回折データは、構造解析プログラムにより解析します。そのための専 用の処理システムも整備されています。良質な単結晶が得られれば、測定を開始してから 数時間で結晶構造を決定することが可能です。

【研究実績】

1. Synthesis of  $\pi$  - Extended Carbazole Dimers Via Oxidative Cyclization Using DDQ and Sulfonic Acid and Elucidation of the Reaction Mechanism

<u>Tetsuo Iwanaga,\*</u> Tomohiro Oki, Yoshihiro Morioka, Shoichiro Inoue, and Hiroyasu Sato J. Org. Chem. 2022, 87, 14855–14860.



# 飛行時間型質量分析装置(Bruker autoflex TOF/TOF)

【機器概要】 ブルカー・ダルトニクス社製 Autoflex Speed MALDI TOF/TOF
 レーザー: SmartbeamII 搭載(長寿命 10 億ショット・高周波数 1000Hz)
 高解像度(10~100µm) イメージングに対応
 4 GHz FlashDetector(分解能 26,000 以上)
 付属装置: TLC-MALDI, NALDI, バイオイメージング対応

【機器紹介】

本装置には、プロテオミクスなどの生物に関連する研究に必要なタンパク質のフラグメ ンテーション解析、合成高分子の分子量測定や末端解析、有機合成に有用な TLC-MS シス テムが組み込まれており、幅広い分野の研究をサポートできます.また、生体組織切片を直 接分析し、分子量とその位置情報を得ることによるバイオマーカー検索や、薬剤を投与した 組織を使用し、その動態を観測するイメージング分析も簡単に行うことができます.

また搭載しているレーザーは安定な長寿命・高周波数の最新式レーザーであり、これまで 標準的に利用されてきた窒素型または YAG レーザーと比べて、サンプル消費量の少ないマ イルドな変動ビームプロファイルを実現できます.様々なマトリックスやサンプル調整法 に対して優れたパフォーマンスを発揮することができ、高分解能の Detector を搭載してい るので短い時間で高感度に測定することができます.



# 【研究業績】 学術論文(すべて査読付き) 令和3年度

 Synthesis, Structures and Electronic Properties of 2,7-Anthrylene-based Azacyclophanes Bearing *o*-, *m*-, and *p*-Phenylenediamine Linkers

T. Iwanaga,\* T. Komori, H. Sato, S. Suzuki, T. Yamauchi, Y. Misaki, H. Sato, S. Toyota

J. Org. Chem. 2021, 86(17), 11370-11377.

- Head-to-Tail Oligomerization by Silylene-Tethered Sonogashira Coupling on Ag(111).
   K. Sun, K. Sagisaka, L. Peng, H. Watanabe, F. Xu, R. Pawlak, E. Meyer, Y. Okuda, A. Orita\*, S. Kawai\*. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2021, 60(36), 19598–19603.
- Dephosphinylative [4 + 2] Benzannulation of Phosphinyl Ynamines: Application to the Modular Synthesis of Polycyclic Aromatic Amines. Y. Okuda, Fujimoto, H. Akashi, A. Orita\*, J. Org. Chem. 2021, 86(24), 17651–17666.
- The main oxidative inactivation pathway of the plant hormone auxin.
   Hayashi KI, Arai K, Aoi Y, Tanaka Y, Hira H, Guo R, Hu Y, Ge C, Zhao Y, Kasahara H, Fukui K. *Nat. Commun.* 2021, *12*(1), 6752. doi: 10.1038/s41467-021-27020-1.
- The auxin-inducible degron 2 (AID2) system enables controlled protein knockdown during embryogenesis and development in Caenorhabditis elegans.
   Negishi T, Kitagawa S, Horii N, Tanaka Y, Haruta N, Sugimoto A, Sawa H, Hayashi KI, Harata M, Kanemaki MT. *Genetics*, 2022, 220(2), iyab218.

令和4年度

1. Synthesis of  $\pi$ -Extended Carbazole Dimers via Oxidative Cyclization Using DDQ and Sulfonic Acid and Elucidation of the Reaction Mechanism

T. Iwanaga,\* T. Oki, Y. Morioka, S. Inoue, H. Sato, J. Org. Chem. 2022, 87, 21, 14861-14869.

- Composite Formation of Anthrylene- and Ferrocenoyl-Substituted Phenyleneethynylenes with Single-Wall Carbon Nanotubes (SWCNTs)
   H. Watanabe, K. Ekuni, Y. Okuda, R. Nakayama, K. Kawano, T. Iwanaga, A. Yamaguchi, T. Kiyomura, H. Miyake, M. Yamagami, T. Tajima, T. Kitai, T. Hayashi, N. Nishiyama, Y. Kusano, H. Kurata, Y. Takaguchi, A. Orita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2023**, *96*, 57–64.
- Process-Divergent Syntheses of 4- and 5-Sulfur-Functionalized 1,2,3-Triazoles via Copper-Catalyzed Azide–Alkyne Cycloadditions of 1-Phosphinyl-2-sulfanylethynes
   L. Peng, Y. Zhao, Y. Okuda, L. Le, Z. Tang, S.-F. Yin, R. Qiu, A. Orita, *J. Org. Chem.* 2023, 88, 3089–3108.
- 4. Chemical inhibition of the auxin inactivation pathway uncovers the roles of metabolic turnover in auxin homeostasis.

Fukui K, Arai K, Tanaka Y, Aoi Y, Kukshal V, Jez JM, Kubes MF, Napier R, Zhao Y, Kasahara H, Hayashi KI. *Proc. Natl. Acad. Sci. U S A*, **2022**, *119*(32), e2206869119.

電子プローブマイクロアナライザ(EPMA)

日本電子 JXA-8230 性能:分析元素範囲 WDS:(Be)\*1/B~U, EDS:B~U X 線分光範囲 WDS 分光範囲: 0.087~9.3nm, EDS エネルギーレンジ: 20keV 加速電圧 0.2~30kV 最大倍率 30 万倍 二次電子分解能 6nm 凹凸像、組成像



【機器概要】

本装置(EPMA)は電子線発生部分(タングステンフィラメント)、電子線加速・収束レン ズ、およびX線・電子線検出器類から構成されています。X線検出器として5台の波長分 散型X線分光器および1台のエネルギー分散型X線分光器を備えており、ホウ素からウラ ンまでさまざまな元素を50~100ppmを下限とする検出感度で高精度な定量分析が可能で す。また、二次元マッピングを行うことができ、元素の分布状態を見ることができます。そ のほか本装置は二次電子検出器および反射電子検出器を備えており、通常のSEM(scanning electron microscope)像、組成像を観察しながら分析をすることが可能です。

分析法について簡単に示します。加速した電子線を物質に照射すると、試料との相互作用 で種々の信号が発生します。このうち EPMA では特性X線のスペクトルに注目し、電子線が 照射されている微小領域(5-20µm3 程度)の構成元素の定性分析および定量分析が可能で す。EPMA は特性X線の波長と強度の情報を含むスペクトルを測定することによって分析を 行い、その測定には上述した2種類のX線分光器が利用されます。1つは波長分散型の分 光器でWDS(Wavelength Dispersive X-ray Spectrometer)と呼ばれ、特性X線を分光結晶 で分光し、その波長と強度から試料中の元素とその濃度を決定し、高精度の定量分析に適し ています。もう一つはエネルギー分散型の分光器で、EDS(Energy Dispersive X-ray Spectrometer)と呼ばれ、入射した特性X線を液体窒素で冷却したLiドーブのSi半導体 検出器で検出し、そのエネルギーと強度から試料を構成する元素と濃度を調べるもので、迅 速に定性・定量分析を行えます。

分析できる試料は、固体(半導体、金属材料、鉱物、セラミック、ガラスなど)で、ほ ぼ非破壊で分析することができます。ただし、これらの試料表面は鏡面研磨されている必 要があり、導電性のない試料については事前に炭素などを蒸着しておく必要があります。 位置再現性がよいので分析位置をプリセットし分析条件を決めれば、多数の分析操作をワ ークステーションから自動で行い大量の定量分析を高速で実行し、分析データを収集・処 理することができます。 【研究業績】

1. Kawabata, R., <u>Imayama\*, T.</u>, Bose, N., Yi, K., and Kouketsu, Y., 2021. Tectonic discontinuity, partial melting and exhumation in the Garhwal Himalaya (Northwest India): Constrains from spatial and temporal pressure-temperature conditions along the Bhagirathi valley. Lithos, 404–405, 106488.

2. Sato, A., <u>Imayama\*, T.</u>, and Dutta, D., 2021. Chemical composition and zoning of amphibole from igneous rocks of the Nidar Ophiolite in northwestern India. Bull. Inst. Front. Sci. Tech., Okayama Univ. of Sci., v. 3, p. 37-42.

3. Kawabata, R., <u>Imayama\*, T.</u>, Kato, T., Oh, C. W., Horie, K., and Takehara, M., 2021. Multistage metamorphic history of the Oki gneisses in Japan: Implications for Paleoproterozoic metamorphism and tectonic correlations in northeastern Asia. Journal of Metamorphic Geology, 40, 257-286.

4. <u>Imayama\*, T.</u>, Hoshino, R., Yi, K., and Kawabata, R., 2022. Eocene to Miocene metamorphic evolution and tectonic implication of the Ilam Nappe in Nepal Himalaya: Constraints from P–T conditions and monazite petrochronology. Journal of Asian Earth Sciences, v. 234, 105276.

# 核磁気共鳴装置(NMR JNM-ECS400)

【機器概要】 日本電子社製 JNM-ECS400 基準磁場:9.4T 基準周波数 <sup>1</sup>H 400MHz, <sup>13</sup>C 100 MHz 付属装置:低温測定用デュアー

【機器紹介】

本装置では、有機化合物の構造解析を行うことができます.炭素や水素の化学的環境や位置関係のみならず、分子の動的な情報も得られるため広く分子レベルでの研究において必須の機器となっています.一次元、二次元、多核(15N~31P)NMRの測定が可能であるため、 多様な分野の研究をサポートすることができます.

高品位なスペクトルを得るために必要な高い安定度を保つように, RF 発生回路や NMR ロックなどデジタル化が有効なすべての回路のデジタル化を実現しています.このため,溶 媒信号消去や差スペクトルの測定にも威力を発揮することができます.また高感度オート チューンプローブを搭載しており,感度向上による測定の迅速化を実現しております.分光 計制御とデータ処理ができる一体型のソフトウェア DELTA は,直感的に使用できるインタ ーフェイスであり,標準化されたグラジエントシムと組み合わせることで,常に最良の分解 能で自動測定が簡単にできます.



# 【研究業績】

# 学術論文(すべて査読付き)

令和3年度

- Synthesis, Structures and Electronic Properties of 2,7-Anthrylene-based Azacyclophanes Bearing *o*-, *m*-, and *p*-Phenylenediamine Linkers, T. Iwanaga, T. Komori, H. Sato, S. Suzuki, T. Yamauchi, Y. Misaki, H. Sato, S. Toyota, *J. Org. Chem.* 2021, 86(17), 11370-11377.
- 2. Flame retardance-donated lignocellulose nanofibers (LCNFs) by the Mannich reaction with (amino-1,3,5-triazinyl)phosphoramidates and their properties, Fumiaki Ono, Takumi Okihara,

Noboru Osaka, Noriyuki Nagaoka, Yuji Kameoka, Akira Ishikawa, Hironari Ooki, Takumi Ito, Daisuke Todome, Shinya Uemoto, Mitsuaki Furutani, Tsutomu Inokuchi and Kenji Okada *RSC Adv.* **2022**, *12*, 3300-3308.

- Head-to-Tail Oligomerization by Silylene-Tethered Sonogashira Coupling on Ag(111).
   K. Sun, K. Sagisaka, L. Peng, H. Watanabe, F. Xu, R. Pawlak, E. Meyer, Y. Okuda, A. Orita\*, S. Kawai\*. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2021, 60(36), 19598–19603.
- 4. Dephosphinylative [4 + 2] Benzannulation of Phosphinyl Ynamines: Application to the Modular Synthesis of Polycyclic Aromatic Amines.
  Y. Okuda, Fujimoto, H. Akashi, A. Orita\*, *J. Org. Chem.* 2021, 86(24), 17651–17666.
- The main oxidative inactivation pathway of the plant hormone auxin.
   Hayashi KI, Arai K, Aoi Y, Tanaka Y, Hira H, Guo R, Hu Y, Ge C, Zhao Y, Kasahara H, Fukui K. *Nat. Commun.* 2021, *12*(1), 6752. doi: 10.1038/s41467-021-27020-1.
- A new poly(arylene oxide) with an extremely low dielectric constant as a fully aromatic hydrocarbon-type polymer

A. Nakano, Y. Tanabe, H. Higashimura, Polymer 2021, 237, 124345.

 Enzyme Model-catalyzed Oxidative Copolymerization of Phenol while Continuously Adding an Endcap to Multi-branched Poly(phenylene oxide) Showing Low Dielectric Constant A. Nakano, Y. Kubota, N. Osaka, H. Higashimura, *Chem. Lett.* 2022, *51*, 420.

令和4年度

- Synthesis of π-Extended Carbazole Dimers via Oxidative Cyclization Using DDQ and Sulfonic Acid and Elucidation of the Reaction Mechanism
   T. Iwanaga,\* T. Oki, Y. Morioka, S. Inoue, H. Sato, J. Org. Chem. 2022, 87, 21, 14861-14869.
- Composite Formation of Anthrylene- and Ferrocenoyl-Substituted Phenyleneethynylenes with Single-Wall Carbon Nanotubes (SWCNTs)
   H. Watanabe, K. Ekuni, Y. Okuda, R. Nakayama, K. Kawano, T. Iwanaga, A. Yamaguchi, T. Kiyomura, H. Miyake, M. Yamagami, T. Tajima, T. Kitai, T. Hayashi, N. Nishiyama, Y. Kusano, H. Kurata, Y. Takaguchi, A. Orita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2023**, *96*, 57–64.
- Process-Divergent Syntheses of 4- and 5-Sulfur-Functionalized 1,2,3-Triazoles via Copper-Catalyzed Azide–Alkyne Cycloadditions of 1-Phosphinyl-2-sulfanylethynes
   L. Peng, Y. Zhao, Y. Okuda, L. Le, Z. Tang, S.-F. Yin, R. Qiu, A. Orita, *J. Org. Chem.* 2023, 88, 3089–3108.
- 4. Chemical inhibition of the auxin inactivation pathway uncovers the roles of metabolic turnover in auxin homeostasis.

Fukui K, Arai K, Tanaka Y, Aoi Y, Kukshal V, Jez JM, Kubes MF, Napier R, Zhao Y, Kasahara H, Hayashi KI. *Proc. Natl. Acad. Sci. U S A*, **2022**, *119*(32), e2206869119.

# Thermo-Nicolet 顕微赤外分光装置・顕微レーザーラマン分光装置 ○顕微赤外分光装置

- Thermo-Nicolet 製 iS50 FT-IR 赤外分光器 + Continuµm 赤外顕微鏡 測定波数範囲: 20~27000 cm<sup>-1</sup>(光源, ビームスプリッター, 検出器に依存) 搭載検出器: DTGS
- ・Continuµm 赤外顕微鏡: 検出器: MCT-A (~650 cm<sup>-1</sup>)
  - 反射対物鏡:15x

オプション:micro-ATR, 自動マッピングステージ



# ○顕微レーザーラマン装置

・Thermo-Nicolet 製 Almega XR 顕微レーザーラマン

励起光源: 532 nm, 633 nm

空間分解能:~1 μm

オプション:自動マッピングステージ,顕微鏡用冷却加熱ステージ



### 装置の概要

分子や固体結晶における原子は結合環境で決定される振動数で振動している。その値は 3000 cm<sup>-1</sup>程度以下のエネルギーの光波長領域に現れるので,この波長領域の光吸収や反射, ラマン散乱の解析によって物質の局所構造を解析することができる。吸収や反射は共鳴吸 収が直接関与するためこれらを観測する赤外分光では強い信号を得ることができる。一方, 後者は散乱光に含まれる微弱信号であり検出に難しさがあったが,レーザーとフィルター の技術的な進歩により観測感度が飛躍的に向上したため、今日では広く利用されるように なっている。 顕微赤外分光装置は、研究用フーリエ変換赤外分光器(Nicolet iS50 FT-IR)と赤外顕微鏡 (Continuµm FT-IR Microscope)で構成されている。微小試料測定に用いる赤外顕微鏡は、励起 光位置を確認しながら分光測定を行うことができるなど市販装置の中でも最も操作性に優 れたモデルと言える。光学スループットにも優れており、ATR や正反射測定による空間分 割分析やそれらによるマッピング測定等、高度かつ便利な種々の測定を簡便に行うことが できる。顕微レーザーラマン装置は、高精度のフィルターで励起レーザーのレイリー光を除 去することで高感度の信号検出を実現している。本装置では波長校正等の光学調整作業が 自動化されているので未経験者でも容易に有効なデータを取得することが可能である。

両測定は相補的な情報を与えるため並行して行われることも多いが、ラマン分光は赤外 分光で障害となる水分が問題とならないことやペレット形成等の準備が必要ないので測定 が簡単である。試料が発光してしまう場合を除き、優先して試してみると良いだろう。特に、 生体試料の in vitro 測定や岩石のような不均一試料の非破壊分析にはラマンが適している。 一方、赤外スペクトルは発光性の試料にも適用可能であり、信号強度も強いので、気体試料 や表面、混合試料中における含有量の少ない物質の検出・同定において決定的な役割を果た すことがある。両装置ともに同等の自動ステージが装備されておりスペクトルのマッピン グ測定が可能である。ただし、空間分解能は回折限界に支配されるため、赤外分光では 10μ m程度に制限される。より高い空間分解能での測定にはラマン分光装置の利用を推奨する。

【研究実績】

2021~2022 年度

【発表論文】

- "A New Poly(arylene oxide) with an Extremely Low Dielectric Constant as a Fully Aromatic Hydrocarbon-type Polymer", A. Nakano, Y. Tanabe, H. Higashimura, *Polymer*, 2021, 237, 124345.
- "Enzyme Model-catalyzed Oxidative Copolymerization of Phenol while Continuously Adding an Endcap to Multi-branched Poly(phenylene oxide) Showing Low Dielectric Constant", A. Nakano, Y. Kubota, N. Osaka, and H. Higashimura, *Chemistry Letters*, 2022, 51, 420-423.
- "Composite Formation of Anthrylene- and Ferrocenoyl-Substituted Phenyleneethynylenes with Single-Wall Carbon Nanotubes (SWCNTs)", Hikaru Watanabe, Kento Ekuni, Yasuhiro Okuda, Ryo Nakayama, Keisuke Kawano, Tetsuo Iwanaga, Atsushi Yamaguchi, Tsutomu Kiyomura, Hideaki Miyake, Masahiro Yamagami, Tomoyuki Tajima, Takumi Kitai, Tomoya Hayashi, Naoto Nishiyama, Yoshihiro Kusano, Hiroki Kurata, Yutaka Takaguchi, and Akihiro Orita, *Bull. Chem.* Soc. Jpn., 2023, 96, 57–64.

# 超分解能電界放出型走查電子顕微鏡

#### 概要

日立 SU8010 は、冷陰極電界放出型電子銃を搭載した走査型電子顕微鏡 (FE-SEM) です。 本装置はセミインレンズタイプで Upper/Lower の 2 つの二次電子検出器を搭載しており、試 料から発生する二次電子、高角度散乱反射電子、低角度散乱反射電子を検出することで、目 的に合わせた最適な高コントラストでの観察が行えます。また、標準装備されているリター ディング機能により、低加速電圧 (100 V~) での超高分解能な試料極表面の観察が可能で す. さらに、エネルギー分散 X 線検出器 (EDX) が搭載されており、試料の定性分析から 更に半定量分析、面分析による元素分布の可視化などの分析を行うことができます。この超 分解能 FE-SEM は、半導体などのエレクトロニクス分野や機能性材料分野、バイオテクノ ロジー分野等のナノテクノロジー分野において、試料表面の微細構造観察に大きく役立っ ています。



SU8010 (HITACHI 製) 外観

# 仕様

• 分解能

1.0nm (加速電圧 15 kV WD = 4 mm 倍率 22 万倍)
1.3nm (照射電圧 1 kV WD = 1.5 mm 倍率 18 万倍 リターディングモード)
・倍率
高倍率モード:×100 ~ × 800,000
低倍率モード:×20 ~ × 2,000

# ・電子工学系

電子銃:	冷陰極電界放出型電子銃
加速電圧:	0.5~30 kV (標準モード)
照射電圧:	0.1~1 kV (リターディングモード)
検出器:	Upper / Lower 検出器 2 台
	SE / BSE 信号可変方式(Upper)

- ・試料ステージ
  - 可動範囲: X 移動 0 ~ 50 mm Y 移動 0 ~ 50 mm Z 移動 1.5 ~ 30 mm 傾斜  $-5^{\circ}$ ~ +70° 回転 360°
  - 試料サイズ: 最大 100 mm (直径)
- ・画像表示

画像表示モード

ノーマル表示(1,280×969) 縮小表示(640×480) 調整用縮小表示(320×240)

画像データ保存

```
保存画像サイズ (640×480, 1,280×960, 2,560×1,920, 5,120×3,840)
```

・排気系

到達真空度

```
試料室 7×10-4Pa以下
電子銃室 1×10-7Pa以下 (IP1)
2×10-6Pa以下 (IP2)
7×10-5Pa以下 (IP3)
```

# 日本電子 透過型電子顕微鏡 JEM-1400

仕様:加速電圧 80 kV, 100 kV, 120 kV。
分解能 0.38 nm。 最大倍率 120 万倍。
試料:ナノ粒子、金属材料、半導体、鉱物、セラミックス、および
有機・生体物質試料や生物組織・細胞サンプルなど。
用途: TEM 像観察および電子線回析測定。

### 【機器概要】

ナノ・メーターサイズの観察が可能である(公称分解能 0.38 nm)。透過型電子顕微 鏡であるため、 顕微鏡像観察だけでなく、電子線回折による結晶構造解析も可能であ る。 すなわち、 ナノ ・ メーターサイズ領域の電子線回折により、微細領域での結晶構 造および、その格子歪みなどを明らかにすることができる。金属固体結晶サンプルだけで なく、無機ナノ粒子を含む粉末サンプルや合成および天然高分子化合物等の透過型電子顕 微鏡観察も可能である。また、染色法によりナノ ・ メーターオーダーのベシクル・リポ ソーム等の有機・生体物質からなる有機分子構造体や、生物組織・細胞サンプルの透過型 電子顕微鏡観察も行なうことができる。加速電圧が最大で120 kV を低いため、サンプル の損傷が少ない状態で観測ができる。

TEM 本体・CCD カメラ・PC が一体となっているため、TEM 像観察や電子線回折などを PC 利用操作により簡便に行なことができる。CCD カメラ搭載のため、かつてのように暗 室でのフィルムの充填や現像の必要が無い。写真撮影はPC 操作によるマウスでのワンク リックで行え、時間・コストを要しない。また、撮影されたTEM 写真とスケール・バーは ビットマップやTIFF 画像ファイルで保存され、簡単にUSB メモリ等に写真を移せ、撮影 後すぐに写真の使用ができる。別途テキストファイルに撮影条件等に関して保存されてい る。TEM 初心者でも利用講習後、数回の使用で装置の起動、サンプル交換・写真撮影、装 置の停止等を単独で行うことができる。

【研究実績】

学会発表

○竹崎 誠,橋本章裕,藤沢拓也 陽イオン性界面活性剤保護金ナノ粒子のナノセルロースへ の吸着効果 第72回コロイドおよび界面化学討論会(オンライン),

2021年9 .


#### オリンパス FV3000 共焦点レーザー走査型顕微鏡



仕様

レーザーコンバイナー 405nm:50mW 488nm:20mW 561nm:20mW 640nm:40mW スキャナー 銀コートガルバノメータスキャナーミラー2基

分光検出器 冷却 GaAsP 型フォトマルチプライヤー 2CH マルチアルカリ フォトマルチ プライヤー 2CH

顕微鏡 倒立型リサーチ顕微鏡 最小送りステップ 1 µm 電動ステージ・自動焦点維持機構

設置場所 C3号館2階④室 共焦点レーザー走査型顕微鏡(以下、CLSM と略す。)はレー ザー光源を用いて、ピンホー ルを通過させた光を観察試料へと照射し、生じた蛍光光のう ちピンホールを通過した光の みを高感度検出器でとらえて可視化する顕微鏡である。通常 の顕微鏡では焦点面以外からの光が像の鮮明さを損なうが、CLSM では焦点のみの光を観 察するため, きわめて高解像で 鮮明な画像が取得できる。また, レーザー光を走査してコ ンピューターにより画像を再構 築することで、光学的な断層像を得ることができ、さらに は3次元像をも構築することも可能である。このような画像は、通常の蛍光顕微鏡では得 ることが不可能である。CLSM は タンパク質・細胞レベルの機能解析のみならず, 組織や 小動物まで,幅広く観察対象となっている。 さらに本機器は高感度・高速を必要とする 生きた細胞・組織のイメージングや、複雑な 実験操作手順を容易に設定できるよう操作性 も進化させた CLSM である。生きた細胞のライ ブイメージングやタイムラプス観察など では,光退色が起こらない弱い励起光での高感度 観察と高速撮影機能が要求される。本機 器はそれら要求される十分な性能を備えており、細胞の分裂や増殖の素過程を容易に観察 することが可能となる。また、コンピューター制御の電動ステージにより観察対象の視野 像を精密合成することで、個体・組織レベルでの高分解能な蛍光画像を得ることが可能と なっている。さらに,スペクトラルアンミキシング機能により,重なった蛍光スペクトル を高精度に分離することができ細胞内のタンパク 質の位置情報の解析が可能となる。本機 器では超解像度技術により 120nm の非常に高い分 解能を達成しており,高度な細胞内分 子イメージングにも対応可能である。対物レンズは、より深部の高解像度観察を可能にし たライブイメージング用シリコーン浸対物レンズが利用でき、組織深部のクリアな像が取 得できる。

### 【研究実績】

# 2021 年度

Hayashi KI\*, Arai K, Aoi Y, Tanaka Y, Hira H, Guo R, Hu Y, Ge C, Zhao Y, Kasahara H, Fukui K., The main oxidative inactivation pathway of the plant hormone auxin. Nat Commun. 2021 Nov 22;12(1):6752.

## 2022 年度

Fukui K, Arai K, Tanaka Y, Aoi Y, Kukshal V, Jez JM, Kubes MF, Napier R, Zhao Y, Kasahara H, Hayashi KI\*., Chemical inhibition of the auxin inactivation pathway uncovers the roles of metabolic turnover in auxin homeostasis. Proc Natl Acad Sci U S A. 2022 Aug 9;119(32):e2206869119. 核磁気共鳴装置(NMR JNM-ECZ400S)

【機器概要】 日本電子社製 JNM-ECZ400S 基準磁場:9.4T 基準周波数 <sup>1</sup>H 400MHz, <sup>13</sup>C 100 MHz

【機器紹介】

有機化合物の構造解析 一次元,二次元,多核(15N~31P) NMR の測定が可能物質を磁場の中に置き,ラジオ波領域の電磁波を照射すると,特定の波長が吸収されるが,その様子を詳細に解析し,物質の構造に関する情報を得る。炭素や水素の化学的環境や位置関係のみならず,分子の動的な情報も得られるため広く分子レベルでの研究において必須の機器となっている。構造を知りたい物質数ミリグラムを数ミリリットルの重水素化溶媒に溶かし,NMR サンプルチューブに入れて測定する.



#### 業績

 The auxin-inducible degron 2 (AID2) system enables controlled protein knockdown during embryogenesis and development in Caenorhabditis elegans.
 Negishi T, Kitagawa S, Horii N, Tanaka Y, Haruta N, Sugimoto A, Sawa H, Hayashi KI, Harata M, Kanemaki MT.

Genetics. 2022 Feb 4;220(2):iyab218. doi: 10.1093/genetics/iyab218.

2. Chemical inhibition of the auxin inactivation pathway uncovers the roles of metabolic turnover in auxin homeostasis.

Fukui K, Arai K, Tanaka Y, Aoi Y, Kukshal V, Jez JM, Kubes MF, Napier R, Zhao Y, Kasahara H, Hayashi KI.

Proc Natl Acad Sci U S A. 2022 Aug 9;119(32):e2206869119. doi: 10.1073/pnas.2206869119. Epub 2022 Aug 1.

- Synthesis of π-Extended Carbazole Dimers via Oxidative Cyclization Using DDQ and Sulfonic Acid and Elucidation of the Reaction Mechanism
   T. Iwanaga,\* T. Oki, Y. Morioka, S. Inoue, H. Sato,
   J. Org. Chem. 2022, 87, 21, 14861-14869.
- H. Watanabe, K. Ekuni, Y. Okuda, R. Nakayama, K. Kawano, T. Iwanaga, A. Yamaguchi, T. Kiyomura, H. Miyake, M. Yamagami, T. Tajima, T. Kitai, T. Hayashi, N. Nishiyama, Y. Kusano, H. Kurata, Y. Takaguchi, A. Orita Composite Formation of Anthrylene- and Ferrocenoyl-Substituted Phenyleneethynylenes with Single-Wall Carbon Nanotubes (SWCNTs) Bull. Chem. Soc. Jpn. 2023, 96, 57–64.
- L. Peng, Y. Zhao, Y. Okuda, L. Le, Z. Tang, S.-F. Yin, R. Qiu, A. Orita Process-Divergent Syntheses of 4- and 5-Sulfur-Functionalized 1,2,3-Triazoles via Copper-Catalyzed Azide–Alkyne Cycloadditions of 1-Phosphinyl-2-sulfanylethynes J. Org. Chem. 2023, 88, 3089–3108.
- Head-to-Tail Oligomerization by Silylene-Tethered Sonogashira Coupling on Ag(111).
   K. Sun, K. Sagisaka, L. Peng, H. Watanabe, F. Xu, R. Pawlak, E. Meyer, Y. Okuda, A. Orita\*, S. Kawai\*. Angew. Chem. Int. Ed. 2021, 60(36), 19598 19603.
- Dephosphinylative [4 + 2] Benzannulation of Phosphinyl Ynamines: Application to the Modular Synthesis of Polycyclic Aromatic Amines. Y. Okuda, Fujimoto, H. Akashi, A. Orita\*, J. Org. Chem. 2021, 86(24), 17651
  17666.
- Synthesis, Structures and Electronic Properties of 2,7-Anthrylene-based Azacyclophanes Bearing o-, m-, and p-Phenylenediamine Linkers
   T. Iwanaga, T. Komori, H. Sato, S. Suzuki, T. Yamauchi, Y. Misaki, H. Sato, S. Toyota
   J. Org. Chem. 2021, 86(17), 11370-11377.
- The auxin-inducible degron 2 (AID2) system enables controlled protein knockdown during embryogenesis and development in Caenorhabditis elegans, T. Negishi, S.Kitagawa, N. Horii, Y. Tanaka, N. Haruta, A. Sugimoto, H. Sawa, K-i. Hayashi, M. Harata, M. T. Kanemaki, GENETICS, 2022, 220(2), iyab218
- Chemical inhibition of the auxin inactivation pathway uncovers the roles of metabolic turnover in auxin homeostasis, K. Fukui, K. Arai, Y. Tanaka, Y. Aoi, V. Kukshal, J. M. Jez, M. F. Kubes, R. Napier, Y. Zhao, H. Kasahara, K-i. Hayashi, PNAS 2022 Vol. 119 No. 32 e2206869119

# 日本電子(株)製 電界放出形電子顕微鏡 (JEM-2800)

従来の透過型電子顕微鏡(TEM)は、鏡筒の前に座り、 両手を使って倍率、ビーム径、試料移動などを操作し、 両足で試料ホルダの傾斜を調整するタイプが主流であ った。2019年に倉敷芸術科学大学から本学に移設された 日本電子(株)製電界放出形電子顕微鏡(JEM-2800, 図1) は、試料挿入時のみ本体に触れ、その後の操作は全て図 1右側のテーブルの上にある操作パネルで行う。また、 従来のTEMは、薄暗い部屋で、蛍光板に映し出された透 過像を、ビノキュラーを覗いて観察するため、目が疲れ、 睡魔に襲われることも度々であったが、本機はCCDカメ ラを通して液晶モニター上で軸調整および像観察を行 う。そのため、明るい部屋で、走査型電子顕微鏡(SEM) を操作する感覚で透過像の観察が可能である。

本機は、TEM像に加えて走査透過像(STEM)の観察も 可能で、高角度散乱暗視野像(HAADF-STEM,図2左上)、 明視野像(STEM-BF,図2右上)および二次電子像(SEI,図2 左下)を同時に取得することが可能である。透過像では難 しい試料の表面の情報をSEIにより得ることができる。 STEM-BF像はTEM像に相当する。本機は元素分析が可能 で、検出器はシリコンドリフト型(SDD)のため、常時液体 窒素で冷却する必要がない。

以下は、本機の仕様である。

日本雷子(株)製	IEM-2800			
		図 2	操作画面	i. HAAD
電子銃:	ショットキー型 ZrO <sub>2</sub> (W)	TEM-F	BF(右上)、	SEI(左 <sup>-</sup>
加速電圧:	100kVまたは200kV	得する	ことが可	。 能
分解能:	TEM: 0.1nm, STEM: 0.2nm, SEI: 0.5nm	עסי ( ניין		пL0
	(全て200kV時)			
試料傾斜角:	X:±20°, Y:±25° 程度			
EDS検出器:	シリコンドリフト検出器 (SDD, 100mm <sup>2</sup> ),	分析可	可能元素:	B – U
試料ホルダ:	日本電子製 ベリリウム2軸傾斜ホルダ			
	日本電子製 冷却2軸傾斜ホルダ (77K程度	E, 分析	不可)	
	Gatan製 1軸傾斜ホルダ (77K程度,分析不	(可)		
CCDカメラ:	浜松ホトニクス製:軸調整,電子回折用			
	Gatan UltraScan 1000XP:高分解能像観察	用		

Gatan Orius 200D: 低倍率像, 電子回折用



図1 JEM-2800の外観。



面。HAADF-STEM(左上)、 、SEI(左下)像を同時に取 可能。



図 3 スピネル構造化合物(Mg<sub>0.5</sub>AlFe<sub>0.26</sub><sup>2+</sup>Fe<sub>1.24</sub><sup>3+</sup>)<sub>0.97</sub>O<sub>4</sub>の TEM 像(a)およびカチオン欠損スピネル(a) を 500℃ でアニールした試料の STEM、TEM 像および元素分析結果(b-g)。(a)の右下の挿入図(白 枠内)はマルチスライスシミュレーション像。

図3は、スピネル構造化合物(Mg<sub>0.5</sub>AlFe<sub>0.26</sub><sup>2+</sup>Fe<sub>1.24</sub><sup>3+</sup>)<sub>0.97</sub>O<sub>4</sub>のTEM像(a)である。視野全体にカチオン欠 損による点欠陥(黒点)が見られる(目を細めて見ると分かりやすい)。典型的な箇所を矢印で示して いる。本機では点欠陥の観察も可能である。図3(b-g)は、図3(a)を500℃でアニールした試料のSTEM、 TEM像および元素分析結果。Fe-poorなスピネルとγ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>にスピノーダル分解し、ユニークなモザイ クタイル状の微構造を形成している。

## 発表論文

Synthesis of Monophasic Al<sub>3</sub>BC<sub>3</sub> Powder with Hexagonal Plate-like Morphology, R. S. S. Maki, S. Matsumura, S. Kida, T. Maeda, H. Taira, Y. Kusano, Inorganic Chemistry, **61**, 3493-3497, 2022.

Microstructure and coloring mechanism of purplish red shiso on Bizen stoneware, Z. Peng, H. Nakata, R. Maki, M. Fukuhara, Y. Kusano, Journal of the Ceramic Society of Japan, **130**, 313-319, 2022.

登り窯で焼成した備前焼表面に現れる茶褐色および黒色部の微構造と茶褐色の再現,牧 涼介,彭 沢亮,福原 実,草野 圭弘,粉体および粉末冶金,69,409-414,2022.

Spinodal Decomposition in the Mg-Al-Fe-O System, Y. Kusano, T. Furuta, R. Maki, T. Ogawa, T. Fujii, Inorganic Chemistry, **61**, 18170-18180, 2022.

Studying and Utilizing Traditional Technologies: Microstructure and Formation Mechanism of ε-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on Traditional Japanese Bizen Stoneware, Y. Kusano, H. Nakata, Z. Peng, R. S.S. Maki, T. Ogawa, M. Fukuhara, ACS Appl. Mater. Interfaces, **13**, 38491-38498, 2021.

#### レーザーアブレーション誘導結合プラズマ質量分析装置

青木 一勝(教育推進機構 基盤教育センター)

#### 本装置について

岡山理科大学総合機器センターに設置されているレーザーアブレーション誘導結合プラ ズマ質量分析装置(通称、LA-ICP-MS)は、地質学分野や古生物学分野で扱う固体試料(造 岩鉱物や化石)のU-Pb年代測定や微量元素測定を主たる目的としている。こういった測定 の精度はバックグランドの軽減によるところも大きいため、装置内部を汚染する可能性の 高い溶液試料やガラスビード試料などの測定は行なっておらず、天然の個体試料のみの測 定仕様になっている。現在、本装置でU-Pb年代測定が適用できる鉱物は、ジルコン、スフ ェーン、カルサイト、アパタイトである。

#### 装置構成

本装置は、四重極型 IPC-MS (Thermo Scientific 社製、ICAP-RQ) と ArF Excimer Laser (Teledyne Cetac Technology 社製、 Analyte G2)から構成されており、固体試料表面の微 小領域に直接レーザーを照射し、アブレーションにより微粒子化した試料を質量分析装置 (ICP-MS)に送り、放射性同位体の比率や微量元素濃度を測定する装置である。それぞれの 装置の構成と特徴を以下にまとめる。なお、詳細については 製造会社の資料やホームペー

ジを参照されたい.

#### ・四重極型 IPC-MS

この装置は、①試料導入部, ②イオン源, ③質量分離部, ④検出器から構成されている。 ①のレーザー照射により微粒子化した試料が②のイオン源に導入され、約1000℃のプラズ マ内で分解され、試料構成元素がイオン化される。それらのイオンは③の質量分離部の交流 +直流電圧のかかった 4 本の電極棒の電場内で質量数ごとに分けられ、最終的にそれぞれ の質量数ごとに④の検出器にてイオンの量を検出器で計測される。

#### • ArF Excimer Laser

この装置は、波長 193nm の ArF エキシマレーザーを固体試料に照射することで照射面を 粉末化させる。レーザー径は 1µm から 100µm の範囲で調整することができる。キャリア ーガスは、U や Pb といった重元素を ICP-MS に効率よく運ぶため、レーザーのキャリアーガ スである He ガスをネブライザーで Ar ガスと混合し ICP-MS に注入している。試料を載せた ステージを等速で動かしながら試料をレーザーで面状に照射し、粉末化した試料を ICP-MS で測定することで、試料表面にける元素分布をイメージング化することも可能である。

#### 研究実績

- Aoki, S., Aoki, K., Fukuyama, M., Ogasawara, M., Tsuchiya, Y., 2021. Geochemical and geochronological constraints on the origin and emplacement of the Shimoondori diorites in Shikoku, Southwest Japan. Island Arc, 30(1), e12420.
- Aoki. S., Date, Y., Nishido, H., Aoki., 2021. K.LA-ICP-MS U-Pb dating of the 401 apatite. Naturalistae, 25, 23-27.
- Fukushima, R., Tsujimori, T., Aoki, S., Aoki, K., 2021. Trace-element zoning patterns in porphyroblastic garnets in low - T eclogites: Parameter optimization of the diffusion - limited REE - uptake model. Island Arc, 30(1), e12394.
- Ganbat A., Tatsuki Tsujimori T., Miao, L., Safonova, I., Pastor Galán, D, Anaad, C., Aoki, S., Aoki, K., Chimedsuren M., 2022. Age, petrogenesis, and tectonic implications of the late Permian magmatic rocks in the Middle Gobi volcanoplutonic Belt, Mongolia. Island Arc, 31(1), e12457.
- Ganbat, A., Tsujimori, T., Boniface, N., Pastor-Galan, D., Aoki, S., Aoki, K., 2021. Crustal evolution of the Paleoproterozoic Ubendian Belt (SW Tanzania) western margin: A Central African Shield amalgamation tale. Gondwana Research 91, 286-306.
- Ganbat, A., Tsujimori, T., Miao, L., Safonova, I., Pastor-Galan, D., Anaad, C., Baatar, M., Aoki, S., Aoki, K., Savinskiy, I., 2021. Late Paleozoic-Early Mesozoic granitoids in the Khangay-Khentey basin, Central Mongolia: Implication for the tectonic evolution of the Mongol-Okhotsk Ocean margin. Lithos, 404, 106455.
- Harada, H., Tsujimori, T., Kon, Y., Aoki, S., Aoki, K., 2021. Nature and timing of anatectic event of the Hida Belt (Japan): Constraints from titanite geochemistry and U-Pb age of clinopyroxene-bearing leucogranite. Lithos, 398, 106256.
- Harada, H., Tsujimori, T., Kunugiza, K., Yamashita, K., Soki, S., Aoki, K., Takayanagi, H., Iryu, Y., 2021. The  $\delta^{13}C-\delta^{18}O$  variations in marble in the Hida Belt, Japan. Island Arc, 30(1), e12389.
- Matsunaga, S., Tsujimori, T., Miyashita, A., Aoki, S., Aoki, K., Pastor-Galan, D., Yi, K., 2021. Reappraisal of the oldest high-pressure type schist in Japan: New zircon U-Pb age of the Kitomyo Schist of the Kurosegawa Belt. Lithos, 380, 105898.
- Morita, I., Tsujimori, T., Boniface, N., Flores, K. E., Aoki, S., Aoki, K., 2022. Neoproterozoic eclogite-to granulite-facies transition in the Ubendian Belt, Tanzania, and the timescale of continental collision. Journal of Petrology, 63(3), egac012.
- 土屋裕太・照屋海人・青木翔吾・菅原久誠・能美洋介・青木一勝. 2022. 関東山地北縁の川 井山石英閃緑岩体:ジルコン U-Pb 年代測定. Naturalistae, 26, 47-51.

#### XRD X-ray Diffraction(X線回折)

#### 【機器概要】

リガク社製 多目的X線回折・SmartLab X線源:回転対陰極型管球(PhotoMax,最大出力9kW) X線検出器:多次元半導体検出器(HyPix-3000,0~2次元) 測定方法:粉末X線回折、高温X線回折、微小領域マッピング、薄膜X線回折、In-plane測 定、逆格子マッピング、小角散乱、X線反射率、X線応力、

#### 【機器紹介】

本装置は、従来の粉末試料の結晶構造分析の みならず、多様化する分析ニーズ(ナノ構造、 残留応力、薄膜、組織配向分布等)にも適用で きる全自動多目的X線回折装置である。粉末 X 線回折測定では、高出力のX線源と高感度の 多次元半導体検出器を用いることで、従来の 装置に比べて質の高い回折パターンを取得で き、高精度の結晶構造解析が可能である。ま た、本装置では、試料台に様々なアタッチメント



を設置できる特徴を有しており、ナノ構造(小角散乱測定)や薄膜の膜厚・面内構造(薄膜 X 線回折・逆格子マッピング・in-plane・反射率の各測定)、構造材料の残留応力(応力測定)、 金属複合材料の組織配向分布(極点測定)等の多様なニーズに対応したX線測定を行うこと ができる。加えて、測定オプションとして、粉末 X 線回折の高温測定や微小領域での回折測 定も可能である。

【研究業績】

- <u>N. Osaka</u>, N. Takeda, M. Adachi, M. Okufuji, R. Osaka: "Miscibility, hierarchical structures, and enhanced mechanical properties of acrylic rubber by formation of chemically and physically crosslinked partially miscible interpenetrating polymer network with poly(vinylidene fluoride)", Macromolecules, **56** (2023) 1419-1433.
- H. Fukue, <u>T. Nakatani</u>, T. Okano, M. Kuroiwa, S. Kunitsugu, H. Oota, K. Yonezawa: "Effect of tail time of discharge current on film properties in diamond-like carbon deposition by high-frequency inclusion high-power impulse magnetron sputtering", *Diam. Relat. Mater.* **135** (2023) 109868.
- <u>Y. Sato</u>, C. Kumashiro, K. Okimoto, K. Tomita, and M. Kakihana: "Synthesis and photoluminescence properties of Ca<sub>3</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub> with high Eu<sup>2+</sup> concentration", J. Ceram. Soc. Jpn., **130** (2022) 48-54.

<u>Y. Sato</u>, R. Miyake, A. Tanigaki, S. Akiyama, K. Tomita, and M. Kakihana: "A novel Eu<sup>2+</sup>-activated calcium zirconium silicate phosphor: Ca<sub>3</sub>ZrSi<sub>2</sub>O<sub>9</sub>:Eu<sup>2+</sup>", J. Lumin. **231** (2021) 117752.

# 遺伝子配列決定ハイスループット解析システム

「遺伝子配列決定ハイスループット解析システム」は、核酸の品質を定量的に測定で きる①全自動電気泳動システムと②次世代シーケンサー(NGS)から構成される。①全自 動電気泳動システムで測定対象のサンプルの品質を調べ、一定レベル以上の品質を保持し たサンプルを②次世代シーケンサー(NGS)で測定することで高精度の網羅的解析データ を得ることができる。なお、全自動電気泳動システムはNGS 解析だけではなく、定量 PCR 解析やマイクロアレイ解析など高品質の DNA や RNA サンプルが必要な実験に活用すること ができる。

#### 【機器概要】

 全自動電気泳	:動システム 4150 TapeStation	(Agilent 社)	
測定原理	ゲル電気泳動		C         Dim         C         Land         Land         C           C         Mini Array         C         Mini Array         A         A         A           C         Mini Array         C         A         A         A         A         A
試料	DNA, RNA		
最大測定数	16 サンプル		
必要濃度	500 pg/µL以上		
サンプル量	$1\sim 2\mu$ L		
測定時間	最大 40 分		
主な用途	DNA や RNA サンプルの品質検査	Same /	
	(その後、定量 PCR 解析、マイ	- Contraction of the second se	
	クロアレイ解析、DNA シーケン		
	ス解析、RNA-seq 解析などへ)		

② 次世代シーケンサー MiSeq (Illumina 社)

測定原理 SBS法 (sequencing by synthesis) によるショートリード型

- 試料 DNA、RNA
- リード長 50bp×1 (シングルエンド) ~300bp×2 (ペアエンド)
- リード数 1500 万~5000 万リード
- データ量 0.75~15G バイト
- ランタイム 6~55 時間(測定したいサンプルやリ ード数によって異なる)
- 主な用途 メタゲノム解析、微生物、アンプリ コン/ターゲットリシーケンス、 RNA-seq 解析など



【研究実績】

- Kobayashi D, Kuwata R, Kimura T, Shimoda H, Fujita R, Faizah AN, Kai I, Matsumura R, Kuroda Y, Watanabe S, Kuniyoshi S, Yamauchi T, Watanabe M, Higa Y, Hayashi T, Shinomiya H, Maeda K, Kasai S, Sawabe K, Isawa H. Detection of Jingmenviruses in Japan with Evidence of Vertical Transmission in Ticks. Viruses. 2021 Dec 19;13(12):2547.
- Ojiro R, Watanabe Y, Okano H, Takahashi Y, Takashima K, Tang Q, Ozawa S, Saito F, Akahori Y, Jin M, Yoshida T, Shibutani M. Gene expression profiles of multiple brain regions in rats differ between developmental and postpubertal exposure to valproic acid. J Appl Toxicol. 2022 May;42(5):864-882.
- Murakami K, Miyatake S, Miyamae J, Saeki K, Shinya M, Akashi N, Mitsui I, Kobayashi K, Saeki K, Maeta N, Kanda T, Okamura Y, Hemmi H. Expression profile of immunoregulatory factors in canine tumors. Vet Immunol Immunopathol. 2022 Nov;253:110505.
- Mukohda M, Mizuno R, Saito F, Matsui T, Ozaki H. Hypertension is linked to enhanced lymphatic contractile response via RGS16/RhoA/ROCK pathway. Am J Physiol Heart Circ Physiol. 2022 Dec 1;323(6)

# 機器利用実績





















# 内部評価結果

	機器優先順位計算シート																							
	(令和3年版)		保守契約者	希望機器	(令和44	年度)			オンコー	-ルA剤	望機器(	令和4年月	E)			オンコ	コールB希望	機器	(令和4年度	)				
		《重み	) 》 使用実	L 【結 3	研究	.成果 2		互評価	 1	남송급i	試 1	学外才	ープン 0.5	セン	」 ター長評価	i 0.5	教員习	区均年前	龄 0.5				2021, 11, 9	) 船本作成
		<u>"</u> ,		.45K 0	使用実績	5			研究成果			相互	評価	社会貢献 学校			外オープン ヤ、		2.2 - 長評価 数			手齢	順位合計点	791-1-1794
NO.	機種		h=a∗1		d=c*0.5	e=h+d	f	σ=f*3	h	i	i=i*2	k	=k*1	n	m=n*1		n=0*0.5		r=a*0.5		+	u=t*0.5		総合順位
-		u 教員数	ポイント	学生数	ポイント	c=b・u ポイント計	「順位	重み順位	論文数	「順位	重み順位	・ ポイント	重み順位	" ポイント	重み順位	順位	重み順位	ч 順位	重み順位	。 ポイント	順位	重み順位	g+j+l+m+p+r+u	
1	MPMS 高感度磁化率測定装置	16	16	18	9.0	25. 0	6	18	2	7	14	6	1	4	1	1	0.5	6	3	51.750	2	1.0	38. 5	6
2	JSM-6490 走査型電子顕微鏡	14	14	28	14. 0	28. 0	5	15	4	3	6	2	7	0	6	1	0.5	5	2. 5	49. 923	1	0.5	37. 5	5
3	ECS-400 核磁気共鳴装置	12	12	67	33. 5	45. 5	1	3	3	5	10	4	4	1	4	8	4	1	0. 5	53. 416	5	2.5	28. 0	1
4	VariMax X線構造解析装置	8	8	14	7.0	15. 0	8	24	3	5	10	1	8	4	1	8	4	8	4	53.000	4	2. 0	53. 0	7
5	TOF/MS 飛行時間型質量分析計	18	18	40	20. 0	38. 0	3	9	5	2	4	4	4	1	4	8	4	3	1.5	54.000	7	3. 5	30. 0	3
6	WDS 電子プローブマイクロアナライザー	25	25	28	14.0	39. 0	2	6	4	3	6	5	3	0	6	8	4	2	1	53.809	6	3. 0	29.0	2
7	JNM-ECZ400S 核磁気共鳴装置	10	10	54	27.0	37.0	4	12	7	1	2	4	4	3	3	8	4	4	2	54. 500	8	4.0	31.0	4
8	SmartLab 全自動多目的X線回折装置	18	18	12	6.0	24. 0	7	21	1	8	16	6	1	0	6	8	4	7	3. 5	52. 388	3	1.5	53. 0	7
9	Millennia 蛍光寿命測定装置	1	1	0	0.0	1.0	8	24	0	5	10	1	8	0	2	8	4	8	4	53.000	6	3.0	55. 0	8
10	ESR 電子スピン共鳴装置	8	8	7	3. 5	11.5	5	15	9	1	2	2	7	0	2	2	1	5	2. 5	57. 500	8	4.0	33. 5	5
11	Raman-IR 分光装置	9	9	20	10.0	19.0	2	6	1	4	8	7	1	0	2	8	4	2	1	47. 555	1	0.5	22. 5	1
12	JEM-1400 透過型電子顕微鏡	2	2	8	4.0	6. 0	7	21	0	5	10	3	6	1	1	8	4	7	3. 5	53.666	7	3.5	49.0	7
13	SU8010 電界放射型走査電子顕微鏡	12	12	28	14.0	26. 0	1	3	0	5	10	5	2	0	2	8	4	1	0. 5	50. 166	3	1.5	23.0	2
14	JEM-2800 透過型電子顕微鏡	8	8	3	1.5	9.5	6	18	0	5	10	5	2	1	1	8	4	6	3	52. 750	5	2. 5	40. 5	6
15	FV3000 共焦点レーザー走査型顕微鏡	10	10	13	6.5	16.5	3	9	3	3	6	4	5	0	2	8	4	4	2	52. 300	4	2. 0	30. 0	4
16	LA-ICP-MS レーザーアブレーションICP質量分析装置	12	12	8	4.0	16. 0	4	12	6	2	4	5	2	0	2	8	4	3	1.5	47. 777	2	1.0	26.5	3
17	TapeStattion-Miseq 遺伝子解析システム	5	5	1	0.5	5.5		0			0			0			0		0			0.0	0.0	

	機器優先順位計算シート																							
(令和4年版)			保守契約者	保守契約希望機器(令和5年度)		度)		_	オンコールA希		望機器(令和5年度)		)			オンコールB希望機			機器(令和5年度)					
《重み》 使用			) 》 使用実	績 3 研究成果 2				」 国互評価 ・	1 社会貢献 1			学外才	   プン 0.5	5 センター長評価 0.5 教員:				│ 平均年前	龄 0.5	l			2022 11 21 作成	
									研究成果			相互評価		社会貢献		学外オープン		センター長評価		教	教員平均年齢		順位合計点	
NO.	0. 機種	а	b=a*1	с	d=c*0.5	e=b+d	f	g=f*3	h	i	j=i*2	k	=k*1	n	m=n*1	0	p=o*0.5	q	r=q*0.5	s	t	u=t*0.5		総合順位
		教員数	ポイント	学生数	ポイント	ポイント計	順位	重み順位	論文数	順位	重み順位	ポイント	重み順位	ポイント	重み順位	順位	重み順位	順位	重み順位	ポイント	順位	重み順位	g+j+i+m+p+r+u	
1	MPMS 高感度磁化率測定装置	15	15	14	7.0	22. 0	7	21	1	8	16	5	3	3	2	1	0.5	8	4	52. 750	2	1.0	47. 5	6
2	JSM-6490 走査型電子顕微鏡	13	13	26	13. 0	26. 0	5	15	3	5	10	1	8	1	3	1	0.5	6	3	50. 923	1	0. 5	40. 0	5
3	ECS-400 核磁気共鳴装置	12	12	70	35. 0	47.0	1	3	7	1	2	3	6	1	3	8	4	1	0.5	54. 416	5	2.5	21.0	1
4	VariMax X線構造解析装置	6	6	8	4. 0	10. 0	8	24	5	2	4	2	7	0	6	8	4	4	2	54.000	4	2. 0	49.0	8
5	TOF/MS 飛行時間型質量分析計	18	18	43	21.5	39.5	2	6	5	2	4	5	3	1	3	1	0.5	2	1	55. 000	7	3. 5	21.0	1
6	WDS 電子プローブマイクロアナライザー	22	22	28	14. 0	36. 0	3	9	3	5	10	5	3	0	6	8	4	5	2. 5	54. 809	6	3. 0	37.5	4
7	JNM-ECZ400S 核磁気共鳴装置	10	10	50	25. 0	35. 0	4	12	5	2	4	6	2	6	1	8	4	3	1.5	55. 500	8	4. 0	28. 5	3
8	SmartLab 全自動多目的X線回折裝置	17	17	11	5.5	22. 5	6	18	2	7	14	7	1	0	6	8	4	7	3. 5	53. 388	3	1.5	48.0	7
9	Millennia 蛍光寿命測定装置	2	2	9	4.5	6.5	7	21	0	5	10	1	8	2	1	8	4	7	3. 5	54.000	6	3. 0	50. 5	7
10	ESR 電子スピン共鳴装置	5	5	5	2.5	7.5	6	18	0	5	10	2	6	0	4	1	0.5	6	3	58. 500	8	4. 0	45. 5	6
11	Raman-IR 分光装置	11	11	11	5.5	16.5	3	9	0	5	10	7	1	0	4	8	4	5	2. 5	48. 555	1	0. 5	31.0	4
12	JEM-1400 透過型電子顕微鏡	2	2	9	4. 5	6.5	7	21	0	5	10	3	4	0	4	8	4	8	4	54. 666	7	3. 5	50. 5	7
13	SU8010 電界放射型走査電子顕微鏡	11	11	42	21.0	32. 0	1	3	1	3	6	6	2	0	4	8	4	3	1.5	51.166	3	1.5	22. 0	1
14	JEM-2800 透過型電子顕微鏡	8	8	7	3. 5	11.5	5	15	2	2	4	5	3	1	2	8	4	2	1	53. 750	5	2. 5	31.5	5
15	FV3000 共焦点レーザー走査型顕微鏡	11	11	19	9.5	20. 5	2	6	1	3	6	3	4	0	4	8	4	4	2	53. 300	4	2. 0	28.0	3
16	LA-ICP-MS レーザーアブレーションICP質量分析装置	10	10	9	4. 5	14. 5	4	12	8	1	2	2	6	1	2	8	4	1	0.5	48. 777	2	1.0	27.5	2
17	TapeStattion-Miseq 遺伝子解析システム	6	6	1	0.5	6.5	1	3			0						0		0			0.0	3.0	

規程集

○岡山理科大学総合機器センター規程

改正 令和2年2月26日

令和3年2月24日

(趣旨)

- 第1条 岡山理科大学総合機器センター規程(以下、「本規程」という。)は、岡山理科大学(以下、「本大学」という。)研究・社会連携機構規程第5条第2項に基づき、総合機器センター(以下、「本センター」という。)に関して必要な事項を定めるものとする。
   (目的)
- 第2条 本センターは、共同利用大型分析機器の管理・運用及び液体窒素等の安定供給を通 して、本大学の教育・研究の発展に寄与することを目的とする。
  - (構成員)
- 第3条 本センターに、センター長を置く。
- 2 センター長を補佐する目的で、次長を置くことができる。
- 3 センター長及び次長の任期は、岡山理科大学教育職員役職者の任命についての細則の定 めによる。
- 4 必要に応じて、専任教員を置くことができる。
- 5 岡山理科大学高圧ガス危害予防規程に定める次の者を置く。
  - (1) 保安統括者
  - (2) 保安統括者代理者
  - (3) 保安技術管理者
  - (4) 保安技術管理者代理者
  - (5) 保安係員
  - (6) 保安係員代理者

(研究員)

- 第4条 本センターは、次の号に定める研究員を受け入れることができる。
  - (1) 本センターに所属しない岡山理科大学教員(以下、「兼務研究員」という。)
  - (2) 岡山理科大学研究員規程に定める研究員
  - (3) 岡山理科大学客員研究員規程に定める客員研究員
- 2 兼務研究員の任期は1年とし、再任を妨げない。
- 3 兼務研究員は、年度当初の研究・社会連携機構会議にて承認を得なければならない。 (業務)

第5条 本センターは、研究・分析部門と低温部門を設け、次の業務を行う。

- (1) 研究·分析部門
  - ア 共同利用大型分析機器を利用した研究
  - イ 機器の保守管理
  - ウ 円滑な利用調整
  - エ 各機器の使用ガイダンス
  - オ 学生、教職員への啓蒙、研究支援
  - カ その他
- (2) 低温部門
  - ア 液体窒素、液体ヘリウムの製造及び供給
  - イ 設備、機器及び容器の保守管理
  - ウ 保安教育
  - エ 学生、教職員への啓蒙、研究支援
  - オ その他
  - (安全)
- 第6条 本センター及び利用者は、次に定める規程を遵守し、安全の確保に努めなければな らない。
  - (1) 岡山理科大学高圧ガス危害予防規程
  - (2) 岡山理科大学放射線障害予防規程

(重要事項の審議)

第7条 本センターの管理及び運営に関する重要事項は、研究・社会連携機構会議及び大学 協議会の審議を経て、学長が決定する。

- 第8条 本センターの管理及び運営に関する事項を協議するために、センター会議を置く。
- 2 センター会議の運営については、別に定める。

(研究成果の発表)

第9条 本センターは、研究成果を「岡山理科大学総合機器センター報告」として定期的に 発行する。

(利用手続)

- 第10条 本センターの利用については、別に定める。
- 2 学外者の使用については、別に定める。

<sup>(</sup>センター会議)

(事務)

- 第11条 本センターの事務は、岡山理科大学事務組織規程に基づき研究・社会連携部が担当する。
  - (改廃)
- 第12条 本規程の改廃は、研究・社会連携機構会議及び大学協議会の審議を経て、学長が 決定する。
  - 附 則
  - この規程は、平成7年1月19日から施行する。
  - 岡山理科大学低温施設規程(昭和59年4月1日施行)は、廃止する。

附 則

改正 令和2年2月26日

改正 令和2年2月26日

改正 令和2年2月26日

改正 令和2年2月26日

改正 令和2年2月26日

改正 令和2年2月26日

この改正規程は、平成20年4月1日から施行する。

附 則

- この改正規程は、平成22年4月1日から施行する。
  - 附 則
- 改正 令和2年2月26日 この改正規程は、平成26年11月1日から施行する。 附 則
- この改正規程は、平成27年4月1日から施行する。 附 則
- この改正規程は、平成28年4月1日から施行する。 附 則
- この改正規程は、平成29年4月1日から施行する。 附 則

この改正規程は、平成30年4月1日から施行する。 附 則(令和2年2月26日 第11回大学協議会) この改正規程は、令和2年4月1日から施行する。

附 則(令和3年2月24日 第11回大学協議会) この改正規程は、令和3年3月1日から施行する。 ○岡山理科大学総合機器センター設置機器・設備の学外者使用に関する規程
 改正 令和2年9月1日

(目的)

第1条 岡山理科大学総合機器センター設置機器・設備の学外者使用に関する規程(以下、「本規程」という。)は、外部の研究者等(以下、「学外者」という。)に対し岡山理科 大学総合機器センター設置機器・設備(以下、「機器等」という。)を開放し、機器等の 有効活用を図ることを目的とする。

(手続)

- 第2条 学外者が、機器等の使用を希望する場合には、該当する機器の責任者と相談の上事 前に岡山理科大学総合機器センター学外者使用申請書(様式1)(以下、「使用申請書」 という。)を岡山理科大学総合機器センター長(以下、「センター長」という。)に提出 するものとする。
- 2 使用することができる機器は、別途定める。なお、これらの機器は研究・社会連携機構 会議で審議し、決定する。
- 3 センター長は、使用申請書が適当であると認めた場合に許可するものとする。
- 4 機器等は、本学の教育研究に支障のない範囲において使用させるものとする。
- 5 使用申請書は5年間、保管するものとする。

(使用時間)

第3条 使用時間は、原則として月曜日から金曜日まで(祝祭日を除く。)の午前9時から 午後5時までとする。

(使用方法)

- 第4条 原則として使用者は、各装置の責任者又は利用指導者による講習を受けた後、機器 等の運転及び操作を行うものとする。
- 2 使用者は、各装置の使用に当たって注意義務を厳守するものとする。
- 3 使用に当たっては、機器等の使用要領及び装置責任者又は利用指導者の指示に従うもの とする。
- 4 使用者は、実験室の清潔を保つとともに、使用後は整理整頓を行い、備付けの使用記録 簿に必要事項を記入し、速やかに使用の終了を装置責任者又は利用指導者に連絡するもの とする。また、この使用記録簿は5年間保管するものとする。
- 5 使用に際して必要な消耗品等は、使用者が用意するものとする。 (測定試料)

- 第5条 使用者は、危険性のある試料を使用する場合は、事前に装置責任者又は利用指導者 の許可を得るとともに、使用中及び使用後に清掃その他万全の措置を講ずるものとする。 (使用者義務)
- 第6条 使用に際し、事故の責任が当方にない場合は、使用者がその責めを負うものとする。
- 2 重大な過失により生じた故障等については、使用者がその修理等経費を負担するものと する。

(使用料金)

第7条 使用者は、機器等の使用に応じて別途定めた使用料を負担するものとする。なお、 これらの使用料は研究・社会連携機構会議で審議し、決定する。

(規程違反)

- 第8条 本規程に違反した場合には、使用を停止することがある。
  - (報告)
- 第9条 使用者は、機器等を使用して得た成果に関する論文等を公表した場合、可能な限り その論文等をセンター長に提出するものとする。

(改廃)

- 第10条 本規程の改廃は、研究・社会連携機構会議及び大学協議会の審議を経て、学長が 決定する。
  - 附 則
  - この規程は、平成20年4月1日から施行する。
    - 附 則
  - この改正規程は、平成22年4月1日から施行する。

附 則

この改正規程は、平成24年4月1日から施行する。

附 則

- この改正規程は、平成27年4月1日から施行する。
  - 附 則
- この改正規程は、平成28年4月1日から施行する。

附 則

この改正規程は、平成29年4月1日から施行する

附 則

この改正規程は、平成29年6月23日から施行する。
附 則(令和2年9月1日 決裁) この改正規程は、令和2年9月1日から施行する。 様式1 岡山理科大学総合機器センター学外者使用申請書

## 令和 年 月 日

岡山理科大学総合機器センター長 殿

下記の通り使用したいので許可願います。なお、使用に際しては別紙規程に従います。

使用責任者	印	所	機関名等				
		属					
職名		機					
1920 1		閗					
<b>庙田</b> 李 粉			·····································				
使用有数							
	名						
使用機器・設			機器責任者				
備名			印				
使用期間	令和 年 月	日 (	<ul><li>( ) 時 分から</li></ul>				
	令和 年 月	日(	( ) 時 分まで				
使用目的(具体的にご記入ください)							
支払	(請求先)						
<ul> <li>請求書</li> </ul>	住所 〒						
	丘友						
	<b>八</b> 伯						

\* 提出場所 岡山理科大学総合機器センター

上記の申請内容にて、使用を許可いたします。

令和 年月日

岡山理科大学総合機器センター長

印

学外者使用機器一覧・料金表(税込)

2022年7月5日

No.	機器名	型番	学外者利用料金
		日本電子	
1	電子スピン共鳴測定装置		1,500 円/時間
		JES-PX2300	
		Quantum Design	
2	磁化率測定装置		1,500 円/日
		MPMS XL5	
		日本電子	・2,500 円/4 時間
3	走查型電子顕微鏡		
		JSM-6490	・10,000 円/4 時間(依頼:観察のみ)
			<ul> <li>・15,000円/4時間(依頼:観察・元素分析)</li> </ul>
		ブルカー	・5,000 円/時間
4	飛行時間測定型質量分析計		
		MALDI TOF/TOF MS	・10,000 円/1 サンプル(依頼測定)
		autoflex speed	

○岡山理科大学における私立学校施設整備費補助金及び私立大学等研究設備整備費 等補助金で購入する大型機器の選定に関する申合せ

(目的)

第1条 この申合せは、岡山理科大学で行われる特色ある研究の活性化及び推進のため、私 立学校施設整備費補助金及び私立大学等研究設備整備費等補助金(以下、「補助金」とい う。)で購入する大型機器の選定について定めるものとする。

(選定)

- 第2条 補助金で購入する大型機器の選定については、岡山理科大学研究・社会連携機構(以下、「研究・社会連携機構」という。)が、学内で購入希望機器の公募を行う。
- 2 購入希望機器の申請をした責任者は、研究・社会連携機構が開催する選定会議でプレゼ ンテーションを行う。
- 3 選定会議の構成員は、副学長、学部長、事務局長及び研究・社会連携センター教員の中 から、研究・社会連携機構長が指名した者とする。
- 4 研究・社会連携機構会議は、選定会議の結果を受け、順位を付して学長に報告する。
- 5 学長は、学長会議における審議を経て、購入する大型機器を決定する。 (事務)
- 第3条 補助金で購入する大型機器に関する事務は、研究・社会連携部が行う。

(改廃)

第4条 この申合せの改廃は、研究・社会連携機構会議の審議を経て学長が決定する。

この申合せは、平成28年12月16日から施行する。

- この改正申合せは、平成29年4月1日から施行する。
  - 附 則 (令和2年9月1日 決裁)
- この申合せは、平成2年9月1日から施行する。
- 附 則 (令和3年1月12日 第36回学長会議) この改正申合せは、令和3年2月1日から施行する。
- 附 則 (令和4年5月24日 第7回学長会議) この改正申合せは、令和4年6月1日から施行する。

附 則

附 則

(目的)

第1条 この基準は、岡山理科大学総合機器センター(以下、「センター」という。)規程第9条第 1項に基づき、センターが管理する機器(以下、「管理機器」という。)を学内の研究者等(以下、「学内者」という。)が利用するにあたって必要な基準等を定めるものとする。

(機器の区分と修理負担)

- 第2条 管理機器は、保守条件により以下の区分に分類し、その区分ごとに修理費を定める。
- (1)保守契約機器 年間保守契約に加入するため、契約内の修理費は発生しない。契約外の修 理費の負担は第3条に従う。保守契約に加入することのできる期間は、原 則、機器設置後20年間とする(機器の設置年度の数に20を足した数の年度 まで保守契約加入可)。
  - (2) オンコール機器A 年間保守契約に加入せず、修理はスポットで行う機器で、修理費の負担は 第3条に従う。
  - (3) オンコール機器 B 年間保守契約に加入せず、修理はスポットで行う機器で、修理費は100% ユーザー負担。
  - (4) 保守対象外機器 業者の修理サポートが終了している場合や1年以内に廃棄を予定している 場合など。

(修理基準)

- 第3条 管理機器の修理の基準は以下の通りとする。
  - (1) 修理費が25万円以内の場合は、当該年度のセンター運営費予算の修繕費(以下、「センター修 繕予算」という。)に鑑み、全額をセンター負担とする。
  - (2) 修理費が25万円を超え、センター修繕予算の4分の1以内の場合は、総合機器センター会議 (以下、「センター会議」という。)で審議(メール審議含む)(以下、「審議」という。) し、了承を得た場合に限り、全額をセンター負担とする。
  - (3) 修理費がセンター修繕予算の4分の1を超え、かつ、修理を当該年度の9月30日以前に希望 する場合、センター会議で審議し、了承を得た場合に限り、センターは修繕予算の4分の1を上 限として負担する。残額はユーザー負担とする。
  - (4) 修理費がセンター修繕予算の4分の1を超え、かつ、10月1日以降に修理を希望する場合は、 修理希望日時点で修繕予算残額を確認後、センター会議で審議し、センターとユーザーの負担額 を決める。
  - (5) オンコール機器AおよびBは故障時にのみ修理を行うものとし、定期点検や予防を目的とした 点検・部品交換などは原則全額ユーザー負担とする。

(使用料)

- 第4条 学内者が管理機器を使用するにあたっては、第2条の区分ごとに定められた使用料を年額として支払う。
- 2 使用料を変更する場合は、事務局と協議の上、行うものとする。
  - (1) 保守契約機器
    - ア ユーザーグループから保守契約額の27%を使用料として徴収する。27%の内訳(負担教員、 その金額)に関してはユーザーグループに一任する。
    - イ アに加えユーザーから、研究室単位で一律2千円を徴収する。
  - (2) オンコール機器A
  - ア ユーザーから、研究室単位で一律2万円を徴収する。
  - (3) オンコール機器B
  - ア 使用料は徴収しない。
  - (4) 保守対象外機器
    - ア使用料徴収しない。
  - (5) 核磁気共鳴装置 (NMR) 維持に必要な液体ヘリウム代

ア 液体ヘリウム代のユーザー負担分は、装置ごとにユーザー(研究室)数に5万8千円を
 乗じて算出する。この負担金の内訳(負担教員、その金額)に関してはユーザーグループに
 一任する。

(事務)

第5条 この基準の事務は、研究・社会連携部が担当する。

(改廃)

- 第6条 この基準の改廃は、総合機器センター会議及び研究・社会連携機構会議の審議を経て学長が決 定する。
- 附 則 (令和3年6月30日 決裁) この基準は、令和3年7月1日から施行する。
- 附 則 (令和4年3月2日 第13回研究・社会連携機構会議) この改正基準は、令和4年4月1日から施行する。

○岡山理科大学研究・社会連携機構総合機器センターにおける液体窒素供給に関する

申合せ

第1条(目的)

この申合せは、岡山理科大学の教育と研究に必要な液体窒素の円滑な供給について定めるものとする。

第2条(利用者)

1.本学の教職員および学生であり、総合機器センター(以下、「センター」という。) が開催する液体窒素(他高圧ガス)取扱講習会を受講した者。

2. 総合機器センター長(以下、「センター長」という。)が認めた者。

第3条(小口利用)

1. 液体窒素を30リットル未満で利用する場合(以下、「小口利用」という。)は、小 口利用者が、B7号館東隣りの液体窒素供給所の100リットル容器から自らの責任で汲み出 し、必要事項を備え付けの記録簿に記入すること。

2. 液体窒素供給所にて汲出しを行う場合は、必ず扉を全開にして2名以上で汲出しを行うこと。

3.液体窒素(他高圧ガス)取扱講習会を受講後、初めて液体窒素供給所で汲出しを行う 者は、センター職員や教員、以前に汲出し経験のある者のいずれか1名を必ず同伴の上で汲 出しを行うこと。

第4条(大口利用)

1. 液体窒素を30リットル以上、利用する場合(以下、「大口利用」という。)は、供 給希望日の5日前までにセンター担当職員に申込むこと。なお、取消は、遅くとも前日まで にセンター担当職員に確実に連絡すること。

2. 容器への充填はセンター担当職員が行う。センター担当職員不在の場合は保安係員等 (保安技術管理者、同代理者、保安係員及び同代理者)が行う。

第5条(利用時間)

1. 小口利用は、午前9時から午後5時までとする。

2. 大口利用者への供給は午前9時から午後4時までの間に行うこととする。

3. センター担当職員の勤務時間外および土・日・祝日の供給は行わない。

4.長期休暇における大口利用は利用者が5日前までに休暇中の使用予定量をセンター職員に申し込み、休暇前に供給を行う。

第6条(供給不能時の措置)

1/2

1.装置等の不備で供給に支障ある場合は、速やかにセンター担当職員より利用者に連絡 する。

2.他の理由により供給に支障のある場合、利用者の申出により100リットル容器で業者 から購入を行うが、この場合の必要経費は利用者が負担するものとする。

第7条(供給価格の設定)

1.利用者は液体窒素の使用量に応じて、別途定めた使用料を負担するものとする。なお、 使用料は総合機器センター会議で審議し、研究・社会連携機構会議で決定する。

2. 利用料金は毎月月末に集計し、定期に利用者に請求する。

第8条 (ユーザー責任者)

ユーザー責任者はセンター長が兼務し、事務手続きは総合機器センターが行う。

第9条(罰則)

この申合せに違反した利用者に対して、ユーザー責任者は違反の程度に応じて注意または、 供給一時停止などの措置を講じることができる。

第10条(改廃)

この申合せの改廃は、研究・社会連携機構会議の審議を経て学長が決定する。

附 則

この申合せは、平成29年10月3日から施行する。

附 則 (令和2年9月1日決裁)

この改正申合せは、令和2年9月1日から施行する。

○岡山理科大学高圧ガス危害予防規程

第1章 総則

(目的)

第1条 岡山理科大学高圧ガス危害予防規程(以下「本規程」という。)は、高圧ガス保安 法第26条第1項の規定に基づき、岡山理科大学(以下「本大学」という。)におけるへ リウム及び窒素の高圧ガス製造、貯蔵その他の取り扱いを規制し一般高圧ガス保安規則を 補い、保安維持に必要な事項を定め、よって人的及び物的損傷を防止し、公共の安全を確 保することを目的とする。

(用語の定義)

- 第2条 一般高圧ガス保安規則、容器保安規則において、使用する用語の例による外、次の ように定める。
  - (1) 保安規則等 一般高圧ガス保安規則、容器保安規則及びこれらに基づく告示、通達等をいう。
  - (2) 特別規程 法に依り制定することが義務づけられた規程等をいう。
  - (3) 規程類 本大学が制定した規程、規則、基準、規格等をいう。
  - (4) 協力会社 工事に関連する作業を行う下請会社、輸送業者、外注業者等をいう。 (危害予防規程の位置付け等)
- 第3条 本規程は、本大学の特別規程であり、本大学においては何人も本規程を遵守し、法 令及び本規程を遵守するための指示に従わなければならない。
- 2 危害予防規程は別に定める保安教育計画と不可分の関係にあり、一体のものとする。 第2章 保安管理体制

(保安管理組織)

- 第4条 保安管理の組織は原則として、次のように定める。
  - (1) 保安統括者は保安管理の全般を統括する最高責任者とする。
  - (2) 保安技術管理者は技術事項全般を統括管理する。
  - (3) 保安係員はそれぞれ所管の製造施設の区分の保安管理を分担する。
- 2 本大学の保安管理組織と職制の関係は別紙1の通りとする。

(保安統括者等の選任)

第5条 加計学園理事長(以下「理事長」という。)は学長を保安統括者として、また総合 機器センター長(以下「センター長」という。)をその代理者として任命する。

- 2 学長は、運転の管理及び作業者の監督を行う者を保安技術管理者、保安係員及びこれらの代理者として任命する。
- 3 保安技術管理者、保安係員及びこれらの代理者は製造保安責任者免状を有し、かつ、保 安に関する十分な知識及び経験を有するものとする。

(関連する規程類)

- 第6条 本規程の細部を明かにするため、以下の各号に掲げる規程類を制定する。
  - (1) 高圧ガス製造設備取扱基準 安全な運転方法、操作等を定める。
  - (2) 検査点検実施基準巡視点検、定期自主検査の方法、期間及び検査点検箇所等を定める。
  - (3) 異常状態処置基準
     製造設備の不調、故障、事故災害に対する応急措置、対策及び緊急停止措置等を定める。
  - (4) 電気、水等管理基準

電気、水等の用役の管理基準及び不調、故障に対する応急措置を定める。

- (5) 充填、移動等管理基準充填、移動等の作業及び管理に関する基準を定める。
- (6) 設備管理基準

保全工事管理、保安設備取扱、測定機器取扱、火気取扱、工具防具取扱、立入制限等の管理に関する基準を定める。

(規程類の制定の方法等)

- 第7条 保安技術管理者は第6条に定める規程類を保安統括者、保安係員及び、その代理者 の意見をきき、制定し、また必要により改正する。
- 2 規程類は法令等及び本規程の保安基準に合致するものとする。

(保安管理の記録)

第8条 保安に関する必要事項は、それぞれの責任者が記録し、保安技術の向上に資する。 また重要な記録は、関係する管理者の検印を受け、期間を定めて保存する。

(保安査察)

第9条 学長は年1回、高圧ガス施設の保安状況を査察し、保安統括者等の意見をきき、保 安確保に関し、指導する。

第3章 保安統括者等の職務

(保安統括者及び代理者の職務)

- 第10条 保安統括者は高圧ガス施設全般の保安に関する業務を統括し、保安教育を実施する。
- 2 保安統括者は理事長に対し、高圧ガス施設の保安に関する報告及び提案を行い、その指示をうける。
- 3 保安統括者の代理者は保安統括者を補佐し、何らかの理由で保安統括者が職務を行うこ とができない場合にその職務を代行する。

(保安技術管理者及び代理者の職務)

- 第11条 保安技術管理者は保安に関する技術的事項全般を統括管理し、保安統括者を補佐 し、保安係員を指揮し、保安教育を実施する。
- 2 保安技術管理者は、第7条に基づき、規程類を制定し、改正整備する。
- 3 保安技術管理者の代理者は、保安技術管理者を補佐し、何らかの理由で保安技術管理者 が職務を行うことができない場合にその職務を代行する。

(保安係員及び代理者の職務)

- 第12条 保安係員は技術職員の高圧ガス製造設備の取り扱いにかかわる保安について、直接指揮監督する。
- 2 保安係員は製造設備の位置、構造、設備及び製造の方法が保安規則等で定められた技術 上の基準に適合するように監督する。
- 3 保安係員は「高圧ガス製造設備取扱基準」の作成に関し助言し、作業者に周知させ、安 全な運転及び操作を行うよう訓練し監督する。
- 4 保安係員は運転管理について記録し、保存する。
- 5 保安係員は製造設備の巡視点検及び定期自主検査を「検査点検実施基準」に従って実施 又は監督し、かつ記録する。また、その結果に基づく措置を行う。
- 6 保安係員は「異常状態措置基準」の作成に関し助言を行い、措置基準を関係者に周知さ せる。
- 7 保安係員は保安教育計画の作成に関し助言を行い、実施計画を作成する。また関係者に 対し、保安教育訓練を実施する。
- 8 保安係員の代理者は保安係員が何らかの理由で職務を行うことができない場合にその 職務を代行する。

第4章 運転操作等に関する保安管理

(運転及びその管理を行う者)

第13条 保安係員は運転を管理し、作業者の運転及び操作を監督する。

2 保安上重要な運転及び操作は熟練者が行い、また未経験者が従事する時は熟練者が直接 監督する。

(使用手続き等)

- 第14条 高圧ガス施設において高圧ガス製造設備を使用して作業を行う者は、使用年月日、 目的、使用者名等をあらかじめ、保安統括者に届け出る。
- 2 作業は保安係員或いはセンター長があらかじめ定めた技術職員の立ち会い、又は指導の もとで行う。ただし専任の従事者はこの限りではない。
- 3 高圧ガス製造設備を使用した者は、その運転等の状況を正確に記録する。 (運転操作等に関する規程類の作成及び実施)
- 第15条 次に掲げる規程類を可能な限り標準化して作成し、関係者に周知させる。また規 程類はプロセス又は設備の変更等に応じ改訂整備する。
  - 高圧ガス製造設備取扱基準
     高圧ガス製造設備の使用にかかわる保安及び作業の具体的な基準について定める。
  - (2) 巡視点検基準 巡視点検基準を定め、製造設備の使用開始時及び使用終了時に、且つ1日1回以上頻 繁に、施設を巡視点検して保安の確認を行い、その結果を記録し、必要な対策をとる。
  - (3) 電気、水等管理基準

電気、水等の用役は基準を定めて管理する。

(4) 充填、移動等管理基準

充填、移動の作業及び、管理に関する基準を定める。

(運転、操作等の記録)

第16条 保安係員は、運転、充填等製造に関する保安上必要な事項を記録し、関係者に閲 覧し、3年間保管する。

第5章 施設に関する保安管理

(法令に定められた施設の技術基準)

第17条 保安係員は高圧ガス保安法第8条第1号に定められた施設の技術基準に関し、施設が保安規則等に適合するよう監督する。

(位置)

第18条 高圧ガス製造施設の位置は、その貯蔵設備及び処理設備の外面から、第1種保安 物件(学校等)に対しては第1種設備距離以上、第2種保安物件(人家等)に対しては第 2種設備距離以上の距離をとるものとする。

(移動式製造設備の位置)

- 第19条 移動式製造設備は引火性若しくは、発火性のものの堆積した場所の付近に停止させない。
- 2 移動式製造設備により製造を行う時は、当該製造設備の外面から、第1種保安物件に対しては8メートル以上、第2種保安物件に対しては6メートル以上の距離をとらなければならない。

(建物と障壁)

第20条 高圧ガス製造設備を設置する室及び容器置場の材質は不燃材料とする。

- 2 圧縮機と充填室及び容器置場との間には厚さ12センチメートル以上の鉄筋コンクリート造り又は、これと同等以上の強度を有する障壁を設けるものとする。
- 3 圧縮機を据え付ける床は、堅固な基礎によるものとし、圧縮機の据え付けは、振動を防 ぐための処置を講じる。

(容器置場)

- 第21条 充填容器等は充填容器及び残ガス容器に区分して容器置場に置くものとする。
- 2 容器置場には、計量器等作業に必要なもの以外の物を置いてはならない。
- 3 充填容器等については、その温度が摂氏40度を越えないよう必要な措置を講じる。
- 4 充填容器等については、常に転落、転倒により、衝撃及びバルブの損傷を起こすことの ないよう必要な防止措置を講じる。

(耐圧と気密)

第22条 設置する高圧ガス設備は、常用の圧力の1.5倍以上で行う耐圧試験及び常用の圧力 以上で行う気密試験に合格したものでなければならない。

(設備の強度等)

- 第23条 高圧ガス設備は常用の圧力の2倍以上の圧力で降伏を起こさないような肉厚を有 するものでなければならない。
- 2 導管は腐蝕し難い材料又は防蝕の措置を講じたものを使用し、振動を防止するための措置を講じる。

(安全装置)

- 第24条 安全装置は次に掲げる基準によるものとする。
  - (1) 安全装置は常用の圧力を相当程度異にし、又は異にする恐れのある区分毎に設ける。
  - (2) 安全弁の放出口は、雨水、異物等が入らないようにし、安全な方向に向ける。

(3) 安全弁に元バルブを設けた場合、又は安全弁の出口側にバルブを設けた場合は、その元バルブまたは出口側バルブの閉開が明かに判るようにし、封印弁とし、固定措置を 行う。

(圧力計)

第25条 圧縮ガスの高圧ガス設備には圧力計を設け、その圧力計の最大目盛は常用の1.5倍 以上3倍以下とする。

(液面計)

第26条 500リットル以上の貯槽には液面計を設ける。

(設備管理の規程類の作成及び実施)

第27条 保全工事管理、保安設備取扱、測定機器取扱、火気取扱、工具防具取扱、立入制 限等の設備の管理に関する基準を「設備管理基準」として作成し、常に整備して関係者に 周知させる。

(設備管理の記録)

第28条 施設の履歴、保全等に関する必要事項は記録し、重要な記録は保安統括者等の検 印を受け保存する。

(施設の検査)

第29条 定期自主検査に関する検査方法、検査頻度及び検査箇所の選定方法は、「検査点 検基準」として具体的に定め、保安係員が実施又は監督し、必要な対策を行う。その結果 は記録する。

(工事を行う時の保安管理)

- 第30条 施設の補修等工事を行う時は、保安管理基準を保安規則に従って定め、予め計画 をたて、関係者と協議し次のように処置する。
  - (1) 工事全般に関する責任者を定め、関係者に対し、引火、爆発、ガス中毒又は酸欠に 関する教育を行い、責任者監視の上工事を行う。
  - (2) 保安係員は工事着手前にパージ、清掃、その他の保安措置を確認し、また工事完了 及び運転開始に際しても、保安措置を確認する。
  - (3) 設備内で作業を行う場合は系内を完全に空気置換し、ガス中毒、及び酸欠の防止を 確保する。

(施設を新増設する時の保安管理)

第31条 施設を新増設する時は、保安係員を早い時期に決定し、運転基準、設備管理基準 等を定め、かつプロセスの保安に関する重点を明確にして、関係者に周知させる。 第6章 異常状態に対する処置

(不調、故障に対する処置)

第32条 運転又は用役の不調、故障に対する処置は異常状態処置基準、電気、水等管理基 準に従って、関係者を教育訓練し、適切に実施する。また異常の原因を調査し、対策を検 討する。

(事故、災害に対する措置)

- 第33条 事故、災害(近隣の火災を含む。)を発見した場合は、所要の警報を発すると共 に、直ちに保安係員又は大学運営事務部、危機管理室、正門インフォメーション室等に通 報する。
- 2 保安係員は、前項の通報を受けた場合又は自らそれを知った場合は、応急措置を指示し、 また、直ちに避難警告、ガスの放出、警察署、消防署、岡山市消防局予防課等への通報等 必要に応じ適切な措置をとると共に保安統括者及びセンター長に報告する。

(緊急運転停止)

第34条 緊急に運転を停止する必要ありと判断される災害発生を発見した場合は、保安統 括者等の命令をまたず、直ちに停止措置を行う。

(災害現場の応急措置)

第35条 災害発生時の応急措置については、保安統括者、センター長、保安管理技術者、 保安係員又はあらかじめ指定された者の指示に従う。

(異常状態に対する措置の訓練)

第36条 保安統括者は、異常状態措置基準に従って訓練計画をたて、災害規模に応じた緊 急措置判断力の養成、緊急運転停止操作法の熟知に関した訓練を行う。

(人身事故に対する措置)

第37条 人身事故が発生した時の緊急体制を定め、救急箱、担架等の救急用具を設置し、 関係者を訓練する。

(災害再発防止)

- 第38条 保安係員は、災害その他異常状態が発生した時は、その状況の詳細な調査を行い、 これの原因を究明して、学長に報告しなければならない。
- 2 学長は前項の報告に基づき、災害の再発防止のための適切な措置を講じる。
   (異常状態に関する記録)
- 第39条 異常の状況、時期、措置、対策等を記録し、保存する。また、その結果を検討し、 保安技術の向上に資する。

第7章 地震に対する措置

(情報入手および予備電源確保)

第40条 保安統括者は、地震の情報の入手手段を確保する。地震時における確実な情報入 手のために、複数の手段や予備電源等を確保する。

(情報の処理および伝達)

- 第41条 保安統括者は、次に掲げる事項について、本大学の安全対策マニュアル及び防火・ 防災・避難訓練マニュアルに準じた措置を講じる。
  - (1) 緊急時の対応組織
  - (2) 本大学構内の教職員および学生、入構中の協力会社社員、来訪者等の数、所在場所 を把握する措置
  - (3) 情報の伝達方法、伝達経路
  - (4) 情報の伝達が困難な場合の措置
  - (5) 本大学構外の教職員および学生、通勤または通学途上の教職員および学生に対する 措置

(教育訓練)

- 第42条 保安統括者は次に示す教育訓練を従事者等に対して定期的に実施し、防災活動等 の習熟を図るとともに、訓練結果などに応じて措置内容等の見直しを行う。
  - (1) 地震に対する心構え、緊急時の体制等
  - (2) 急措置訓練
  - (3) 避難訓練
  - (4) 本大学構内緊避難場所での食糧・必需品の確保確認
  - (5) その他必要な教育訓練

第8章 保安教育及び規程類の周知

(保安教育の計画及び実施)

第43条 別に制定した保安教育計画に基づき、関係者に対し、保安意識の高揚、必要な規 程類の周知徹底、保安技術の向上、異常状態に対する措置等につき教育及び訓練を行う。 実施した結果は記録し、活用する。

(本規程及び規程類の周知並びに活用)

第44条 本規程は関係者に教育して、周知徹底させ、規程類は対象者別に必要な規程を重 点に教育訓練し活用する。

(本規程に違反した者の措置)

第45条 本規程及び規程類に違反した者に対しては、再び違反のないように必ず保安に関 する再教育を行うものとする。

第9章 協力会社の保安管理

(管理監督の方法)

第46条 協力会社の保安上の責任範囲を具体的に定め、保安係員は協力会社の作業基準の 作成を指導し、その従業員が、基準を遵守するよう監督する。また、規程類のうち協力会 社に必要なものを抜粋して与え、遵守するよう監督する。

(保安教育)

第47条 協力会社の従業者には、別に定めた保安教育計画に従い教育を実施し、また協力 会社の行う教育を指導し、保安を確保する。

第10章 本規程の制定及び変更

(改廃)

第48条 本規程の改廃は、研究・社会連携機構会議及び大学協議会の審議を経て、学長が 決定する。

(届出)

第49条 学長は制定又は変更する本規程について、監督官庁へ届出なければならない。

附 則

- この改正規程は、平成27年4月1日から施行する。
  - 附 則
- この改正規程は、平成28年4月1日から施行する。
  - 附 則
- この改正規程は、平成29年4月1日から施行する

附 則(平成31年4月1日決裁)

- この改正規程は、平成31年4月1日から施行する。
  - 附 則(令和2年7月29日大学協議会)
- この改正規程は、令和2年7月29日から施行する。

附 則(令和2年8月31日決裁)

この改正規程は、令和2年8月31日から施行する。

附 則(令和4年4月1日 決裁)

この改正規程は、令和4年4月1日から施行する。

別紙1

保	安	統	括	者	
同	F	代	理	者	]
保	安技	術	管理	者	]
同	Ł	代	理	者	]
保	安		係	員	]
同	F	代	理	者	]
结	95		联	8	1

総合機器センター長 有 資 格 者 有 資 格 者	学			畏
有資格者有資格者	総合	機器	ピンタ	- 14
有資格者	有	資	格	者
	有	资	格	者
		3.00	2.04	

○岡山理科大学高圧ガス保安教育計画

## 改正 令和2年9月1日

第1章 総則

(目的)

第1条 岡山理科大学高圧ガス保安教育計画(以下「本計画」という。)は、高圧ガス保安 法第27条第1項の規定並びに岡山理科大学高圧ガス危害予防規程第42条第1項の規程に 基づき、岡山理科大学(以下「本大学」という。)の教職員・学生に対して保安に関する 教育計画を定め、これに従って保安教育を実施し、もって人的及び物的損傷を防止し、公 共の安全を確保することを目的とする。

(用語の定義)

第2条 危害予防規程第2条による。

(教育実施責任者及び教育訓練指導者)

- 第3条 保安教育は次の区分に従って実施する。
  - (1) 教育実施責任者は、教育訓練を円滑に推進する責務を有し、保安統括者、同代理者 をこれにあてる。
  - (2) 教育訓練指導者は、従業する教職員・学生に自ら指導することを任務とし、保安技術管理者・同代理者又は保安係員をこれにあてる。
  - (3) 保安教育の実施にあたり必要ある場合は、学識経験者に教育訓練の指導を委嘱する ことができる。

(本計画の位置付け等)

- 第4条 本計画は本大学の特別規程であり、高圧ガス製造施設において高圧ガス作業に従事 する教職員・学生に対して行う保安教育はこの規定するところにより実施する。
- 2 本計画は、別に定める危害予防規程と不可分の関係にあり、一体のものとする。

第2章 教育体制

(教育実施責任者及び教育訓練指導者の選任)

- 第5条 加計学園理事長(以下「理事長」という。)は、教育実施責任者に学長を、教育実 施責任者の代理者に総合機器センター長を選任する。
- 2 学長は教育訓練指導者に保安技術管理者・同代理者又は保安係員のうちから選任する。
- 3 学長は必要により学識経験者を教育訓練指導者として委嘱することがある。

(教育訓練実施責任者及び教育訓練指導者の職務)

第6条 教育実施責任者は、本計画の作成及び整備を行うとともに実施計画の作成及び推進

することを職務とする。

2 教育訓練指導者は、保安教育訓練の実施、指導、評価、記録及び資料の作成にあたることを職務とする。なお、必要に応じ教育実施責任者の行う実施計画の作成及び推進に参画する。

(教育対象者)

- 第7条 保安教育は教職員・学生を対象として次の区分に従い、その業務の範囲、内容に応じて、それぞれ適切な教育計画を作成し保安教育を実施する。
  - (1) 高圧ガス製造にかかわる教職員・学生
    - ア 幹部
    - イ 現場監督者
    - ウ 現場従業者
    - エ 未経験の現場従業者
  - (2) 防災関係者の教育訓練

(教育訓練の実施計画)

- 第8条 本計画は総合計画と実施計画とに分け、次のとおり作成する。
  - (1) 総合計画は本大学全体にわたる本計画を長期計画として作成する。
  - (2) 実施計画は毎年1回具体的に定め、教育の進行につれて修正し、計画と実施にずれ がないようにする。
  - (3) 実施計画は領域毎に別紙の様式により教育対象者、教育訓練項目、方法、順序、時 間数、場所等をもり込んで作成する。

(教育訓練の推進)

第9条 教育訓練項目及び教育対象者の教育訓練進度表を作成し、教育訓練の進度を点検し、 促進を図る。

(教育訓練の記録)

第10条 実施した教育訓練の資料、テキスト、内容、時間数等を記録し、2カ年間保存する。

(資格の取得)

第11条 高圧ガス製造保安に関する技術、技能の向上を図るため設備の取扱者、教職員・ 学生に高圧ガス製造保安責任者等の法定資格並びにその他各種の資格を取得するよう推 進する。

(改善の提案)

第12条 高圧ガス製造にかかわる教職員・学生及び防災関係者あるいは一般教職員から、 保安に関する改善提案を受理し、優秀提案で実施に移せるものには、表彰を行うなど保安 意識の高揚と保安の向上を図る。

第3章 教育の資料等

(資料)

- 第13条 教育実施責任者等は、次に掲げる資料を整備して活用し、教育訓練の効率向上を 図らなければならない。
  - (1) 関係法規、基準規格類、学会、協会誌、関係業界で作成した資料等
  - (2) 規程類、統計、報告、設備配置図、機器組立図等
  - (3) 設備機器取扱書、学術参考書等

(テキスト)

第14条 教育訓練指導者は、前条の資料等により教育内容及び教育対象者に適合したテキ ストを作成し、教育実施責任者の承認を得て、活用するものとする。

第4章 教育の方法及び時期

(学内教育)

- 第15条 職場規律の確立及び技術、技能の訓練を業務遂行の一環として、職場を教育訓練の場とし、個人の教育訓練を主体として平素から実施しなければならない。
- 2 前項の教育は、必要に応じて職場を離れ、集合教育としての機会を設けて実施しなけれ ばならない。

(学外教育)

第16条 保安意識の高揚、保安技術、災害防止等に関する講習、及び集合訓練並びに製造 保安責任者試験等に関連して行われる講習等には、製造設備の取扱者、その他教職員を積 極的に参加させるものとする。

(機会教育)

- 第17条 前2条の規程にかかわらず次のような場合は、機会を失わないように、必要な保 安教育を遅滞なく実施する。
  - (1) 施設を新設するとき。
  - (2) 製造方法又は設備等を変更するとき。
  - (3) 法規又は規程類が変更されたとき。
  - (4) 従業者の移動、昇進を行うとき。
  - (5) 異常状態が発生したとき。

3/7

- (6) 危害予防規程及び規準等に違反した者があったとき。
- (7) 製造保安責任者等の試験を受けるとき。

第5章 保安教育の内容

(保安教育内容)

- 第18条 保安教育は次の事項を主な内容として、教育対象者別に計画を作成する。
  - (1) 保安意識の高揚に関すること。
  - (2) 法規及び規程等に関すること。
  - (3) 製造及び取り扱う高圧ガスの技術に関すること。
  - (4) 事故・災害時に対する教育訓練に関すること。
  - (5) 製造設備の保安技術に関すること。
  - (6) その他必要事項

第6章 対象者別の教育内容

(幹部の教育訓練)

- 第19条 現場監督を指揮する幹部に関する教育は、学外における講習会、見学会に努めて 参加せしめると共に、自習用資料の提供を併用するなど次の事項につき推進する。
- 1 保安意識に関すること。
  - (1) 公共の安全確保の重要性
  - (2) 保安に対する社会情勢
  - (3) 事故・災害が事業に及ぼす影響
  - (4) 保安管理の強化
- 2 法規及び規程類に関すること。
- 3 製造又は取扱う高圧ガスの技術に関すること。
  - (1) 高圧ガスの物性
  - (2) 製造方法の保安技術
  - (3) 製造設備上の保安技術
  - (4) 危険度の評価
  - (5) 新しい保安技術に関する情報
- 4 事故・災害時に関すること。
  - (1) 事故・災害時の応急措置
  - (2) 事故・災害の原因及び対策
  - (3) 地震・台風等天災に対する措置

- (4) 防災の訓練及び指揮
- (5) 異常状態に関する情報
- 5 その他高圧ガス保安に関すること。

(現場監督者の教育訓練)

- 第20条 保安係員及び担当者に対する教育は、学外、学内教育訓練の併用により的確な判 断力及び指導力を養成することを目的とし、次の事項につき推進する。
- 1 保安意識の高揚に関すること。
  - (1) 公共の安全確保の重要性
  - (2) 事故・災害が事業に及ぼす影響
  - (3) 保安管理の強化
- 2 法規及び規程類に関すること。
  - (1) 関係法律、規則のうち重要事項
  - (2) 危害予防規程及び規準類
- 3 製造又は取り扱う高圧ガスの性質に関すること。
  - (1) 高圧ガスの物性
  - (2) 漏洩、噴出、拡散、火災、爆発等に対する危険性
  - (3) 有毒性及び有害性
  - (4) 設備資材への影響
- 4 運転、操作等の保安技術に関すること。
  - (1) 製造技術
  - (2) 運転基準類
  - (3) 運転基準類の作成及び改訂の方法
  - (4) 保安設備等の技術及び取り扱い訓練
- 5 製造設備の保安技術に関すること。
  - (1) 保全技術
  - (2) 保全に関する基準類
  - (3) 工事に関する技術、技能及び保安対策
  - (4) 計器類に関する知識及び取り扱い訓練
  - (5) 危険度の評価
- 6 異常状態に対する措置に関すること。
  - (1) 異常状態の発見方法

- (2) 不調・故障時の措置及び訓練
- (3) 事故・災害時の応急措置及び対策
- (4) 地震・台風等の天災に対する措置
- (5) 防災の訓練及び指揮
- 7 仕事の教え方に関すること。
  - (1) 仕事の教え方、改善の仕方、指揮監督の方法
  - (2) 環境の改善方法
- 8 その他高圧ガスの保安技術に関すること。

(現場従業者の教育訓練)

第21条 現場従業者に対する教育訓練は、職場内教育を重点として、前条各項目を具体的 に、実地に即して行う。とくに運転技術、保安技術など習熟を要する技術の向上と、製造 ガスの物性、法規、規程類の熟知など知識の向上と、異常状態に対する訓練等を重点とし て実施する。

(未経験の現場従業者の教育訓練)

第22条 高圧ガスに関する作業を初めて行う従業者及び熟練度の低い従業者に対する教育 訓練は、前条に準じて行うこととし、特に基礎的知識及び技能に重点を置き、繰り返し実 施して修得させる。

(防災関係の教育訓練)

第23条 防災に関係する従業者には対象別に第19条乃至第22条の教育訓練を行うとともに、 防災訓練を重点として教育する。

第7章 協力会社従業者の教育訓練

(協力会社従業者の教育訓練法)

第24条 保安上重要な作業を協力会社等に行わせるときは、教育訓練指導者が現場において、その都度教育する。

第8章 本計画の制定及び変更

(改廃)

第25条 本計画の改廃は、研究・社会連携機構会議及び大学協議会の審議を経て、学長が 決定する。

附 則

この改正計画は、平成27年4月1日から施行する。

附 則

この改正計画は、平成28年4月1日から施行する。

附 則

この改正計画は、平成29年4月1日から施行する。

附 則(令和2年9月1日 決裁)

この改正計画は、令和2年9月1日から施行する。

## 組織図等

## 機構組織図







「あなたの研究を心よりサポートする共同利用施設」

機器の詳細なご利用方法は下記ホームページをご覧ください。 総合機器センターHP(<u>https://www.ric.ous.ac.jp</u>)

2024年3月発行