

筑波大学研究基盤総合センター
分析部門報告

REPORT
OF
CHEMICAL ANALYSIS DIVISION
RESEARCH FACILITY CENTER FOR SCIENCE AND TECHNOLOGY
UNIVERSITY OF TSUKUBA

2015

筑波大学
研究基盤総合センター
分析部門

目次

巻頭言 研究基盤総合センター（分析部門）	1
1. 活動報告	3
● 分析部門の活動概況	5
2. 研究報告	11
● 天然ビタミンを用いた光学活性ヘリカルポリマー （数理物質系 後藤 博正）	13
● Selenium substitution effect on crystal structure of stibnite (Sb₂S₃) （生命環境系 興野 純）	14
● 新規な集積型発光分子の創成と機能 （数理物質系 鍋島 達弥）	16
● 農業用水の有害成分を検知する紙基板センサーの開発 （生命環境系 江前 敏晴）	18
● 液体アンモニア電気分解におけるアノード過電圧低減に向けた Pt-Ru 電極 の適用 （システム情報系 花田 信子）	23
● アミノグラムと動脈機能の関係 （体育系 前田 清司）	25
3. 研究業績リスト	29

巻 頭 言

研究基盤総合センター分析部門として

研究基盤総合センター・分析部門は、昭和 51 年設置の分析センターを起源としています。筑波大学は、開かれた新構想大学として昭和 48 年設置されました。この趣旨に則り、学内共同利用の組織として、分析センター設置が省令により認められたものです。組織の目的は、最先端の高性能大型分析機器および汎用機器を集中的に管理し、研究および教育の用に供するとともに、分析機器の改善ならびに各分野への応用を推進することにあります。

平成 15 年度までは、センター長、センター教員 2 名、技術職員 4 名、事務職員の計 8 名で、運営委員会の審議に基づき学内の研究・教育支援を行ってまいりました。昭和 51 年発足以来、大型分析機器の導入をはじめとして、最新機器の管理、運営に努めてまいりました。学内の数多くの教員組織、研究科、学群などに対して共同利用・依頼分析などを通じて多彩な物質の分析支援を行い、多くの皆様のご支援とご協力にささえられ、業務を遂行してまいりました。

平成 16 年度から学内統合により、研究基盤総合センター・分析部門として学内の研究・教育支援を行うことになりました。センターの各種事項の審議は、研究基盤総合センターの運営委員会で行っておりますが、各部門（応用加速器、低温、分析、工作）の運営については、必要に応じて部門運営委員会を置くことが認められており、分析部門でも部門運営委員会で管理業務および利用者へのサービスを中心に議論をして、運営を進めております。

平成 24 年度より研究基盤総合センターでは大学本部の支援のもと、さらに平成 25 年度からは文部科学省の支援も受けて、学内に分散する大型・汎用機器などについて、その情報の集約と有効活用を目指して、「オープンファシリティ」が設置されました。分析部門はこの活動に積極的に参加しております。利用者や関係者のご協力とご尽力に感謝しつつ、学内の研究・教育環境のますますの向上に努めてまいります。

今後も、これまで行ってきた全国の関連組織との連携もふまえながら、一層の研究・教育支援を行えるよう努力してまいりますので、ご指導ご鞭撻を賜りますよう、よろしくお願い申し上げます。

研究基盤総合センター分析部門教員

1. 活動報告

分析部門の活動概況

(1) 運営の概況

平成27年度の研究基盤総合センター分析部門の運営、長期計画案の議論、運営方針の決定は、木越副センター長（分析部門）と副センター長（分析部門）に推薦された2名の部門教員の委員、分析部門規則に定められた各系（域、分野）から選出された7名の委員により、年3回の運営委員会で行った。分析部門内の日常の業務などについては、副センター長（分析部門）と部門教員2名、技術職員2名、シニアスタッフ1名、派遣技術職員3名、契約技術職員1名、事務職員1名（平成28年3月における職員数）による月2回の分析部門ミーティングで議論し行った。

(2) 活動の概況

研究基盤総合センター分析部門では、学内の研究・教育支援を主な目的として、化学分析を行う大型分析機器、汎用小型機器を集中的に管理し運営した。分析部門はオープンファシリティー推進室と連携し、Web上でのオープンファシリティー予約システムを通して共同利用の申請、予約、装置利用に関する諸連絡を行い、利用料金などに関連した業務を含めて効率よく運営した。また、学外の共同利用は高輝度単結晶自動X線回折装置を除いて開始した。

平成27年度の分析部門の機器の保守・管理、機器利用者への講習・利用指導は、7名の技術系の職員により行った。共同利用機器である核磁気共鳴装置3台、プラズマ発光分光分析装置2台、プラズマ質量分析装置、MALDI型質量分析装置、ESI型質量分析装置、電子プローブマイクロアナライザー、走査型プローブ顕微鏡、共焦点蛍光顕微鏡などの24台の分析装置は、常にメンテナンスを行い、ま

た利用者マニュアルの改訂などを行い、有効利用・高効率化に務めた。

学内共同利用及び委託分析を行った分析機器の実績については下記の（３）に利用概況を示す。分析部門の学内利用は系・域等が広範囲にわたり、学外からの利用も増加し始めた。学内の共同利用者数は５５７名、学外は２名となった。

修理不能であったIP型単結晶自動X線構造解析装置は廃棄し、分析部門の高輝度単結晶自動X線回折装置で代用できないサンプルに関しては、オープンファシリティーに登録されている多目的X線回折装置の利用を勧めることとした。

以上のように、化学分析機器を用いた共同利用及び委託分析の業務の円滑化を図り、学内及び学外の研究・教育支援を実施した。

（３）利用概況及び業績

①平成２７年度に利用のあった学内組織は、数理物質系（物理学域、化学域、理工学域、物質工学域）、生命環境系、システム情報系、体育系、芸術系、医学医療系、図書館情報メディア系であり、広範な研究分野にわたっていた。例年通り、数理物質系と生命環境系は委託分析の件数、共同利用の利用時間が共に多かった。

②平成２７年度の委託分析検体数は、有機元素分析４７０件、アミノ酸分析８３５件、核磁気共鳴分析(600 MHz) 155件、核磁気共鳴分析(500 MHz) 85件であり、例年と同程度であった。学外から有機元素分析２５件の利用があった。

③平成２７年度の共同利用機器状況（利用者数、使用時間）は、以下の通りであり、学内に関しては総利用者数と総利用時間は、年度により多少変動はあるが例年通りであった。学外の企業・他大学などから、核磁気共鳴装置やプラズマ質量分析装置、熱分析装置、動的光散乱光度計、MALDI型質量分析装置などにおいて、２７人、１３９．５時間の利用があった。

平成27年度共同利用機器利用状況

機器名	利用者数	利用時間 (時間)
核磁気共鳴装置 (600 MHz)	377	3241.0
核磁気共鳴装置 (500 MHz)	457	2338.5
核磁気共鳴装置 (400 MHz)	1,476	1707.0
電子スピン共鳴装置	57	91.5
プラズマ発光分光分析装置	231	601.0
プラズマ質量分析装置	150	268.0
原子吸光分析装置	4	21.5
電子プローブマイクロアナライザー	275	1107.0
高輝度単結晶自動 X 線回折装置	236	1330.5
ガスクロマトグラフ質量分析装置	145	1717.5
フーリエ変換赤外分光光度計	41	89.0
可視紫外近赤外分光光度計	37	83.0
デジタル旋光計	24	51.5
熱分析装置	315	1337.5
比表面積・細孔分布測定装置	150	543.0
電気化学アナライザー	7	9.5
蛍光分光光度計	129	230.5
動的光散乱光度計	188	331.0
MALDI 型質量分析装置	753	476.0
ESI 型質量分析装置	150	396.5
共焦点蛍光顕微鏡	324	873.5
走査型プローブ顕微鏡	78	251.5

(4) 国立大学法人機器・分析センター協議会など

国立大学法人機器・分析センター協議会は、毎年、各大学の抱える機器・分析センターの問題点について議論している。平成27年度は大分大学が会長校となり11月27日に開催された。筑波大学からは副センター長（分析部門）と分析部門の技術職員1名が参加した。本会議前に、技術職員の情報交換を行う場も設

けられ、本部門の技術職員が参加し、現場で機器管理などを行う立場から、活動報告、問題点などについて議論した。本会議では、機器・分析センター協議会の今後について、各大学の施設運営取り組みの紹介、大学連携設備ネットワークの現状と問題点について議論を行うとともに、文部科学省研究振興局学術機関課専門官より説明いただき、質疑応答などを行った。

全国規模の大学連携研究設備ネットワークの北関東地域の地域委員長校として、大学間の機器共同利用促進に向けて取り組んだ。地域委員長校として10年ほど取り組んできたが、来年度から宇都宮大学にお願いすることとなった。引き続き、北関東地域の地域委員校として、研究基盤総合センター（分析部門）が活動することとなっている。

（5）今後の課題

機器を熟知している技術職員の退職に伴う人員不足が問題となり、機器管理経験を有する契約職員1名（オープンファシリティ推進室より）、派遣職員3名（オープンファシリティ推進室と分析部門より）を雇用し、分析機器27台の保守管理、共同利用者への講習・指導、利用者への測定アドバイスなどを行った。来年度は、技術職員1名が退職するがシニアスタッフとして雇用されるので、特に機器担当の変更はないが、シニアスタッフ相当の職員が3名となるので、今後、困難になってくるものと考えている。

現在設置されている機器である600MHzと500MHzの核磁気共鳴装置、フーリエ変換赤外分光光度計、デジタル旋光計が老朽化し、性能が著しく低下しているため、最先端の研究に対応できなくなっている。これらについては早急に更新が必要である。また、2010年度に導入された大型機器8台（プラズマ発光分光分析装置2台、プラズマ質量分析装置、MALDI型質量分析装置、ESI型質量分析装置、電子プローブマイクロアナライザー、高輝度単結晶自動X線回折装置、共焦点蛍

光顕微鏡)には維持費がなく、運営費と利用負担金でメンテナンスや修理に対応している。導入して数年が経過し、様々な高額な部品交換などが必要となり、運営を圧迫してきている。利用料金の見直しなど、必要になるかもしれない。

分析部門はオープンファシリティ推進室の中核部門であり、今後、少人数の技術職員で装置を適切に管理し有効利用する上で、全学の共同利用部門としての重要な役割を担って来るものと考えられる。学内から要求のある新規分析機器を設置するスペース確保、学内分析装置を集約化する上で建物の増築も必要である。

平成27年度は、オープンファシリティ推進室と連携し、学内利用だけでなく学外利用を積極的に開始できる体制を整え、利用が始まった。つくば周辺の大企業、中小企業やベンチャー企業などから共同利用の問い合わせ、使用が増加し始めた。今後、学内だけでなく学外の研究支援部門としての役割も担っていきたい。

2. 研究報告

天然ビタミンを用いた光学活性ヘリカルポリマー

後藤博正

数理物質系 物性・分子工学専攻、物質工学域、准教授

はじめに

π 共役系高分子は太陽電池、発光素子への応用に向けて研究がなされている。これにキラルな置換基を導入することにより、らせんが誘起されたキラル π 共役系高分子が合成できる。天然化合物であるビタミン類は生理的活性に加え、複数の不斉中心をもち大きな光学回転能もつ。ビタミン類、天然化合物をキラル化合物として活用し、キラルな天然物-ヘリカル共役系高分子を合成することを行う。

実験

合成にはまず塩化チオニルを用いて 2,5-dibromobenzoic acid の末端を塩素化した。反応中、塩酸の発生を確認し、反応の進行を確認した。これを水酸化ナトリウムで処理し、目的物を得た次にヒドロキシ基をもつ天然化合物をジクロロメタン中で導入し目的とするモノマーを得た。別途、チオフェンの両端をトリオメチルスズで置換した化合物をドライアイス温度下で合成した。得られた化合物に両端をトリメチルスズで置換したチオフェン誘導体とこの化合物とを右田-小杉-Stille 型の縮合重合反応により目的とするポリマーを得た。

以上のようにして得られたモノマーおよびポリマーの構造を NMR で確認した。円偏光二色性発光スペクトル測定を行い、その結果、ポリマーのらせん構造に由来する円偏光二色性発光を確認した。そしてこの電気的、光学的特性を評価した。また植物由来の天然化合物を用いてキラルインデューサーを合成し、これによりアキラルなネマチック相からキラルなコレステリック相を誘起させた。この液晶溶液をクサビセル内に注入した系の偏光顕微鏡観察からヘリカルピッチに相当するグランジャンラインと呼ばれる縞が見られ、光学活性なコレステリック相が誘起されたことを確認した。これを用いて電解合成を行い、種々の高分子を得た。次に、合成したポリマーの電子的構造を Bruker ESR により調べた。その結果、ドーパ状態でキャリアーに相当するポーラロンの挙動を確認した。また、ラビング法、あるいは磁場配向により垂直配向型の高分子を合成した。さらに天然化合物や天然材料を基板とし、その表面に高分子を化学合成し、その表面構造を走査型電子顕微鏡で観察した。

結論と展望

天然化合物は複数のキラル中心をもつため、キラル誘導作用も大きいことがわかった。天然化合物のキラル物質としての直接の活用はコスト的にも有利になるだけでなく、高い光学回転能をもつ高分子の合成に有効である。本研究では合成キラル化合物を用いた光学活性ポリマーの研究を基礎とし、天然化合物を用いてキラルでヘリカル構造をもつ合成高分子を合成することを行った。これを、天然物をそのまま用いて機能性高分子化合物を開発することへの始まりとしたい。合成を行う中で、化学構造の同定を行うことは最も重要なことである。分析部門の JEOL 400 MHz NMR を用いて、今後も目的物の分子構造を確実に確認していきたい。

Selenium substitution effect on crystal structure of stibnite (Sb_2S_3)

Atsushi Kyono

Division of Earth Evolution Sciences, Graduate School of Life and Environmental Sciences,
University of Tsukuba

INTRODUCTION

The crystal structure of stibnite (Sb_2S_3) consists of parallel $(\text{Sb}_4\text{S}_6)_n$ ribbon-like chains held together with the weaker intermolecular forces. In the crystal structure, Sb atoms in a trivalent state are distributed over two different crystallographic sites, which exhibit a characteristic one-sided coordination because of the stereochemical activity of inert $5s^2$ lone-pair electrons (LEPs) of the Sb atoms. An isomorphous mineral of the stibnite, antimonselite Sb_2Se_3 , has also been known (Fig. 1).

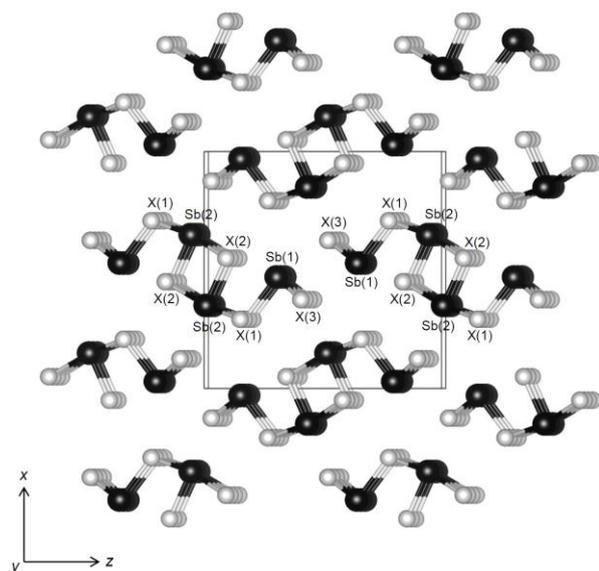


Figure 1. A ball-and-stick view of the crystal structure of Sb_2X_3 ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}$) viewed in the direction of b -axis.

However, little is known about the detailed influence of substitution of S with Se on the stereochemical activities of Sb $5s^2$ LPEs and crystal structure. Here we present the results of the single-crystal X-ray diffraction study of the compositions between stibnite Sb_2S_3 and antimonselite Sb_2Se_3 and the *ab-initio* theoretical study of the electronic structures.

EXPERIMENTAL METHODS

Commercially available Sb, S, and Se metal were used as starting materials. Compositions of the starting mixtures were as follows: Sb:S:Se ratio of (1) 2 : 3 : 0, (2) 2 : 2.25 : 0.75, (3) 2 : 1.5 : 1.5, (4) 2 :

0.75 : 2.25, and (5) 2 : 0 : 3. The mixed powders were sealed under vacuum in a quartz vessel. It was subsequently placed into a furnace and heated at 500 °C for 96 h. Finally, elongated prismatic single crystals with a length of 100-300 μm were obtained. For single-crystal X-ray diffraction measurements, suitable single crystals were fixed on a 0.1 mm diameter glass fiber, and then mounted on a RAXIS-RAPID imaging plate diffractometer (Rigaku Corp.) operating with $\text{MoK}\alpha$ radiation ($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$) monochromatized using a flat graphite crystal. The structure was solved using direct methods with the SIR97 program package (Altomare et al. 1999). Only reflections with $I_o > 4\sigma(I_o)$ were used for structure refinements performed using full-matrix least squares on F^2 with the CRYSTALS program (Carruthers et al. 1999). After the all X-ray diffraction measurements, each single crystal was removed and mounted in epoxy. Then it was polished using a 1 μm diamond suspension for the electron microprobe analysis. Quantitative chemical analysis was performed with the JXA-8530F electron probe micro-analyzer (JEOL Ltd.) equipped with a wavelength-dispersive X-ray spectrometer. The samples were probed with an acceleration voltage of 15 kV, an irradiation current of 10 nA, and a beam diameter of 1 μm . The chemical composition of each crystal was determined from the averages of several points analyzed. Raw data were corrected using a conventional ZAF program. Synthetic Sb_2S_3 (*SbLa* and *SKa*) and synthetic Sb_2Se_3 (*SeLa*) were used as standards. *Ab-initio* calculations of the electronic structure were performed at DFT/B3LYP/3-21+G basis set using the quantum chemical calculation software package Gaussian-09 (Frisch et al. 2009).

RESULTS AND DISCUSSION

The single-crystal X-ray diffraction measurements indicate no phase change throughout the solid solution range. The lattice parameters of a , b , c and unit cell volume are linearly increased as Se content increases (Fig. 2a-c). The lattice parameter variations normalized show an anisotropic expansion that the largest expansion is observed along the a -axis, followed by the c and b -axes (Fig. 2d). The large Se atom exhibits a strong site preference for the X(1) and X(3) sites, while the small S atom prefers to occupy the X(2) site.

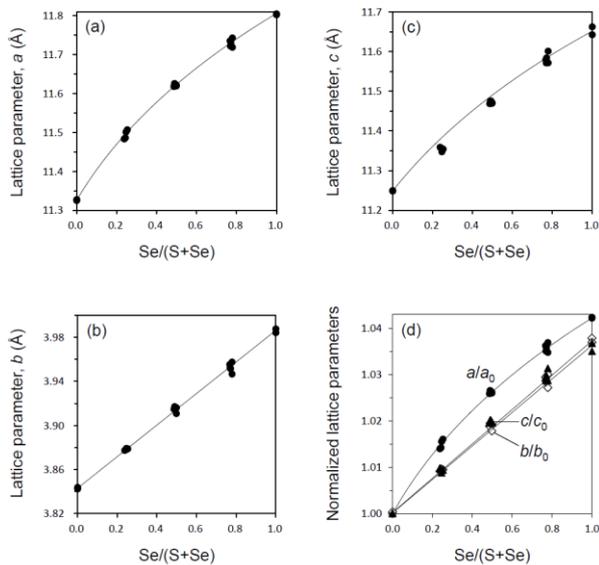


Figure 2. The compositional dependence of lattice parameters.

The intra-ribbon Sb(1)-X and Sb(2)-X distances (X = S, Se) are continuously increased with the Se content. The three Sb(1)-X bond distances in the trigonal pyramids are changed within the similar range between 2.52 and 2.68 Å, while the five Sb(2)-X distances in the tetragonal pyramids vary from 2.45 to 2.59 Å, from 2.68 to 2.80 Å, and from 2.86 to 3.00 Å, respectively. With increasing Se content in the solid solution, the inter-ribbon distances where the Sb 5s² LPEs are located monotonously increase as well. However, the variations between the ribbons are considerably smaller than those of intra-ribbon distances.

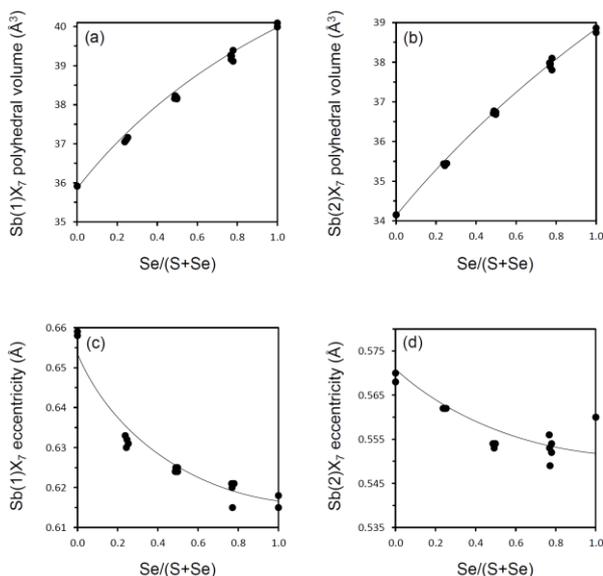


Figure 3. Variations of polyhedral volumes of Sb(1)X₇ and Sb(2)X₇ (X=S, Se) and their polyhedral eccentric parameters.

The polyhedral volumes of the Sb(1)X₇ and Sb(2)X₇ in which the Sb 5s² LPEs are accommodated constantly increase from 35.9 to 40.0 Å³ and from 34.1 to 38.8 Å³, respectively, and these eccentricity parameters decrease from 0.66 to 0.62 and from 0.57 to 0.55 (Fig. 3). As a result of *ab-initio* calculation, the Sb 5s orbitals on the Sb(1) atoms remain almost unchanged throughout the solid solution. On the other hand, the those on the Sb(2) atoms become smaller with the incorporation of Se. The result gives a more reasonable interpretation that the stereochemistry of Sb 5s² LPEs is only slightly affected by the Se substitution in the structure (Fig. 4).

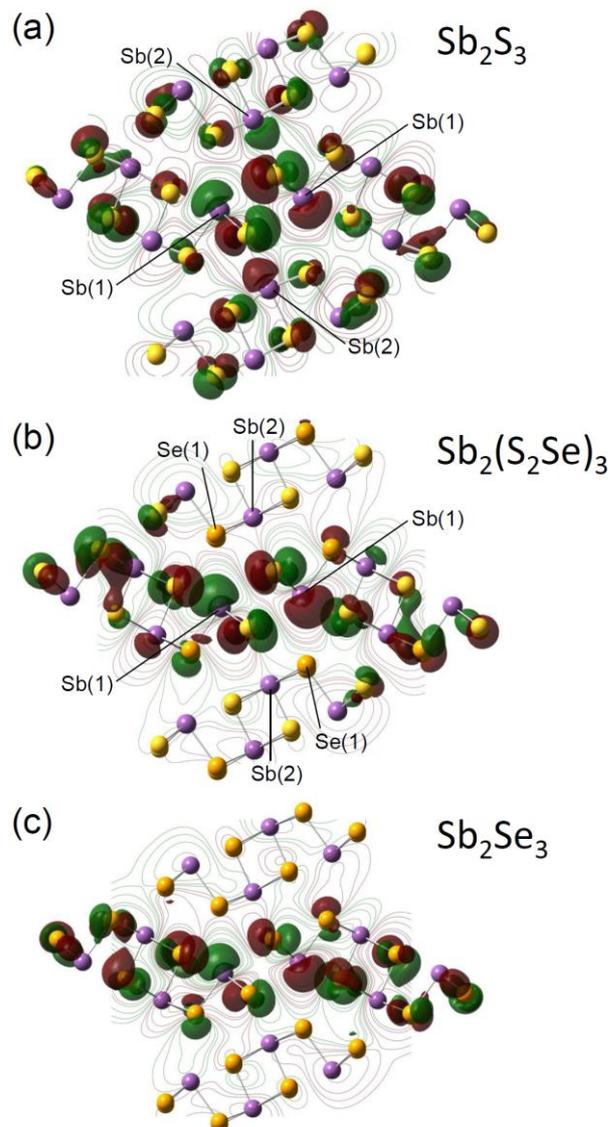


Figure 4. Molecular orbitals associated with the stereochemical activity of Sb 5s² LPEs in (a) Sb₂S₃, (b) Sb₂(S₂Se)₃, and (c) Sb₂Se₃. The red and green colours orbitals represent positive and negative wavefunction, respectively.

研究テーマ 新規な集積型発光分子の創成と機能

数理物質系化学域教授 鍋島達弥

赤色から近赤外領域に発光を示す蛍光色素はバイオイメージングをはじめとする様々な分野で注目されているが、一般に量子収率の高い蛍光性分子を合成するのは困難とされてきた。またそのような蛍光色素は十分な安定性を有することが求められる。さて **BODIPY** と呼ばれる蛍光色素とその誘導体は、一般に非常に強い蛍光を示し、化学的、熱的、光化学的にも高い安定性を示す。そこで本研究では長波長領域に強い発光を示す安定な化合物の合成を目的に、**BODIPY** にチオフェン環を導入した誘導体やオリゴマーを設計・合成し、これを達成した¹。

ベンゼン環や電子豊富な複素環であるチオフェンを **BODIPY** に導入すると、蛍光が長波長シフトし、その蛍光量子収率も良好である場合がある。そこでまず設計・合成したのが次の7つの **BODIPY** 誘導体 **1**~**7** (**Figure 1**) である。その光学特性を明らかにするため、**1**~**7** のクロロホルム溶液を用い、吸収および蛍光分光光度計を用いてスペクトルを測定した。吸収極大波長およびモル吸光係数、蛍光極大波長、蛍光量子収率、ストークスシフトは **Table 1** にまとめた。

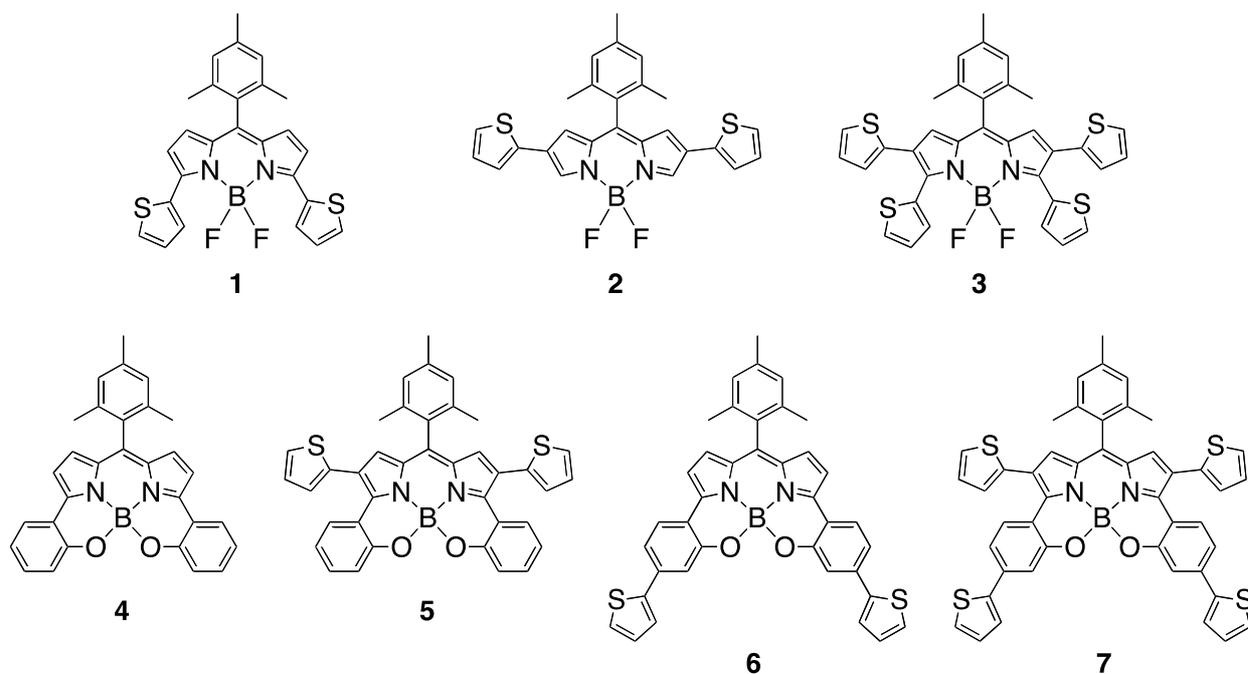


Figure 1. BODIPY 1-7.

1~**7** のいずれも 600 nm を越える領域に 5 桁の吸光係数となる強い吸収を示した。また蛍光は 640~750 nm と目指す長波長領域に観測された。**1** と **2** を比較すると、チオフエンをピロールの β 位に導入した方が発光波長は長波長シフトするが、量子収率は大きく低下することがわかった。またチオフエン環を BODIPY 骨格に多く導入することでさらなる発光の長波長化を実現できることがわかった。特に **7** は 744 nm に蛍光極大を示し、量子収率も良好な値を示した。

Table 1. Optical properties of **1-7**.

	$\lambda_{\text{abs}} / \text{nm}$	$\varepsilon / \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$	$\lambda_{\text{flu}} / \text{nm}$	Φ_{F}	Stokes shift / cm^{-1}
1	623	72000	643	0.78	500
2	630	36000	684	0.11	1250
3	640	55000	699	0.21	1320
4	626	47000	645	0.72	470
5	656	50000	709	0.39	1100
6	664	48000	687	0.58	500
7	697	54000	744	0.34	910

さらに、チオフエンをスペーサーとした BODIPY のオリゴマー **Bn** ($n = 2, 3$) を合成した (**Figure 2**)。オリゴマーの鎖長が伸びるにつれ、吸収と発光は大きく長波長シフトした。二量体 **B2** の蛍光は 820 nm、三量体は 929 nm と BODIPY 単量体 **1**~**7** と比較して顕著に長波長シフトした。これは複数の BODIPY がチオフエンを介して連結することにより、効果的に共役が伸長したためと考えられる。

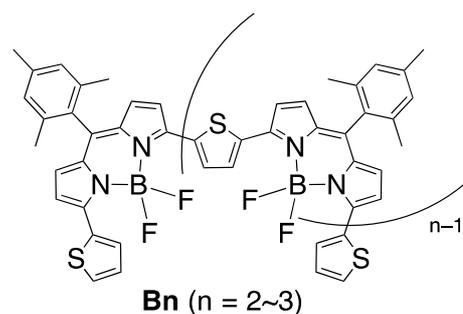


Figure 2. BODIPY oligomer **Bn**.

- 1) S. Saino, M. Saikawa, T. Nakamura, M. Yamamura, and T. Nabeshima, “Remarkable Red-shift in Absorption and Emission of Linear BODIPY Oligomers Containing Thiophene Linkers” *Tetrahedron Lett.* **2016**, *57*, 1629–1634.

要旨

2ppm(世界保健機構が定める飲料水に許容される最大値)という希薄な銅イオン濃度を瞬時に視覚的に検出できる紙基板のセンサーの開発に成功した。単純でありながら、感度の高く、イオン種選択性が高いという特長を持つ。この紙基板のセンサーは検出後に蛍光分光法の測定によりさらに正確な銅イオン濃度を定量的に求めることも可能であり、0-3ppmの濃度範囲に対し、蛍光強度は直線性の高い相関を示すだけでなく、さらに希薄な0-300ppbの範囲においても定量性が高いことが分かった。このセンサーはキニザリンをインクジェット印刷して作製することができ、構造や作製方法が非常に簡便であることが長所である。農業従事者などが簡単に農業用水の成分検査ができるなど広い範囲での応用が期待される。

1. 緒言

重金属(密度が 5 g/cm^3 を超える金属)は、自然環境の中の色々な地域[1]に局所的に存在するが、世界的に見れば広く分布する。しかし、産業革命期において、重金属はそれまで起こりえなかった速度で急速に人間環境や自然環境 [2]の隅々にまで拡散していった。重金属は、生態系において窒素や硫黄、酸素を配位子として錯体を形成しやすいため、過剰の重金属が存在すると人間の健康被害や他の動物相[3]の破壊を引き起こすことになる。銅イオンは主要な微量元素の1種であり、酸化された状態にあるCu(II)又は還元された状態のCu(I)の状態をとることができ、酵素の酸化還元反応における触媒コファクターとして細胞生理学上重要な役割を担っているほか、ミトコンドリアの呼吸、鉄の吸収、フリーラジカル捕捉剤、及びエラスティンの架橋[4]においても重要な役割を果たしている。しかしながら、銅の毒性は酸化性ストレス及びそれに関係した症状を引き起こし、糖尿病やアルツハイマー病[5]、メンケス病、ウィルソン病のような多くの神経変性疾患[6]の発症に至る。したがって、環境水中に溶解する過剰なレベルの銅イオンを検出するためのセンサーの開発が強く求められている。

現在のところ、核酸や酵素、その他の合成化学物質を用いて多くの種類のセンサーが開発されてきた[7-10]。それらのセンサーは極端に高い感度と Cu^{2+} に対する選択性を備えている反面、試薬の調製やセンサーの作製に多くの費用と時間、労働力を要するため、実際の使用が困難であった。このことから、本研究では、視覚的及び蛍光測定の方法で検出可能な紙基板銅イオンセンサーを作製するために、インクジェット印刷技術を用いた単純で低コストな方法を提案し、その開発を行った。キニザリンと呼ばれる市販のアントラキノン染料と通常のろ紙をセンサー製作のための主な化学薬品と基板としてそれぞれ使用した。以下、その作製工程と検出の精度について述べる。

2. 実験

2.1. 試料

キニザリン(Sigma-Aldrich)を主要な薬品として使用した。ろ紙((No. 1, Advantec)をセンサー基板として用いた。金属硝酸化物(JIS 特級、和光純薬)の水溶液をモデル的な環境水試料として使用した。

2.2. センサー作製

0.5 mg/mL濃度のキニザリンアセトン溶液を自家製インクとして調製し、センサー作製に供した。インクジェットプリンタ(DMP-2831, Dimatix, Fujifilm)によりそのインクをろ紙上に印刷した。印刷パターンは30 mm×20 mmの矩形とし、蛍光測定ホルダーの形状に合わせた。インクは印刷後1分以

内に乾燥し、キニザリンはセルロース繊維表面に非共有相互作用によって吸着する。この矩形染料領域を有するろ紙を、これ以降“紙基板センサー”又は単に“センサー”と呼ぶ。

2.3. 視覚的及び蛍光強度による検出

視覚的な検出を検討する場合は、紙基板センサーを 5 mL の 1 ppm、2 ppm、3 ppm、4 ppm、5 ppm Cu^{2+} 水溶液にそれぞれ 10 分間浸漬した。浸漬後の色変化を肉眼で観察した。定量的な蛍光強度分析による検出を検討する場合は、蛍光分光光度計 (F-4500、Hitachi) により一定波長の光を照射したときに紙基板センサー表面から拡散する蛍光の強度を測定した。キニザリンの蛍光特性は Cu^{2+} 水溶液によって抑えられるため、基板センサーを様々な濃度の Cu^{2+} 水溶液に浸漬し、蛍光強度を測定した。このための試料として、0.5 mg/mL 濃度のキニザリンアセトン溶液で染色したろ紙を 10、20、30、40、及び 50 μM の Cu^{2+} 水溶液各 5 mL に 10 分間漬して調製した。

一方、高感度を実現するために低濃度 (0.2 mg/mL) のキニザリン溶液をインクとして印刷し、1、2、3、4、及び 5 μM の Cu^{2+} 水溶液各 5 mL に 10 分間漬した。浸漬後、センサーは室温で乾燥し、蛍光強度測定に供し、表面蛍光強度と Cu^{2+} 濃度との関係を求めた。

2.4. 他イオン種の干渉

紙基板センサーのイオン種選択性を測るために、視覚的及び蛍光強度の 2 つの方法によって銅以外のイオン種による干渉を調べた。視覚的判別では、 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 及び Ag^+ を試験した。それぞれ HEPES[4-(2-hydroxyethyl)-1-piperazineethanesulfonic acid]緩衝液で pH7 に調整した 20 ppm の水溶液 5 mL に紙基板センサーを 10 分間浸漬し、色変化を肉眼で観察した。さらにこの紙基板センサーを乾燥させ、表面蛍光強度を測定した。

2.5. pH と温度の影響

pH と温度は両方とも化学反応において大きな影響を及ぼす因子であるため、その影響を調べた。pH の影響を調べるため、各 2 M の塩酸又は水酸化ナトリウム水溶液でそれぞれ pH2、5、9 及び 11 に調整した Cu^{2+} 水溶液に 10 分間紙基板センサーを浸漬し、色変化を肉眼で観察した。温度の影響を評価するため、20、30、及び 40 $^{\circ}\text{C}$ の水浴中で色変化を生じさせてから、蛍光強度測定を行った。

2.6. 保管寿命

ろ紙に印刷したキニザリンが長期間保管後に退色する可能性があることが分かった。退色の原因を調べるため、ろ紙上のキニザリンの構造を、印刷直後と 3 か月経過後に赤外分光法 (FT/IR-6100、JASCO) の全反射法(ATR)を用いて測定した。

3. 結果と考察

3.1. 視覚的及び蛍光強度分析

図 1 は Cu^{2+} 水溶液に 10 分間浸漬した直後の紙基板センサーの色変化を示している。水だけの場合と比較し、センサーは黄色から淡紫色に変化することが観察された。 Cu^{2+} 濃度の増加に伴って紫色の濃度が上がっている。

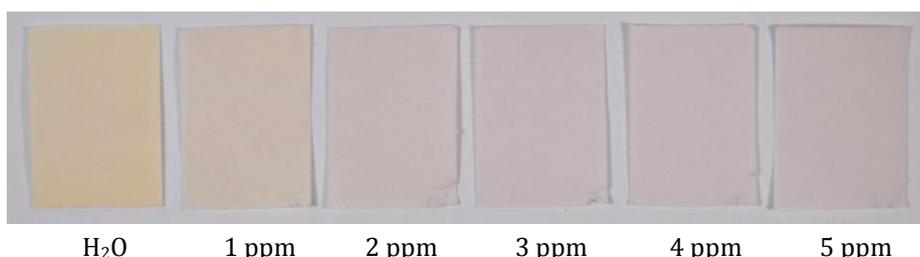


Fig.1 Paper-based sensors after immersed in Cu^{2+} solutions.

この現象により、わずか2ppm濃度（世界保健機構が定める飲料水に許容される最大値）のCu²⁺を検出できることが明らかとなった。10分程度しか要しない高感度のCu²⁺検出を達成できた。

蛍光強度による分析では、図2及び3に示すように呈色後の紙基板センサー表面蛍光強度とCu²⁺濃度との間に直線関係があることが分かった。このことは、Cu²⁺濃度を単に蛍光強度を測定するだけで検出ができる可能性を示唆する。感度はセンサーの作製時にインクとして用いたアセトン溶液のキニザリン濃度に主に依存する。キニザリン濃度が低ければ高い検出感度が達成できる。

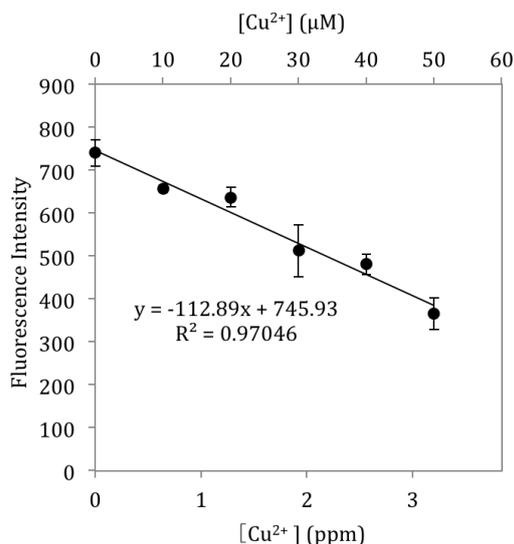


Fig.2 Fluorescence intensity of paper-based sensors after immersion in Cu²⁺ solutions of concentrations from 0 to 50 μM

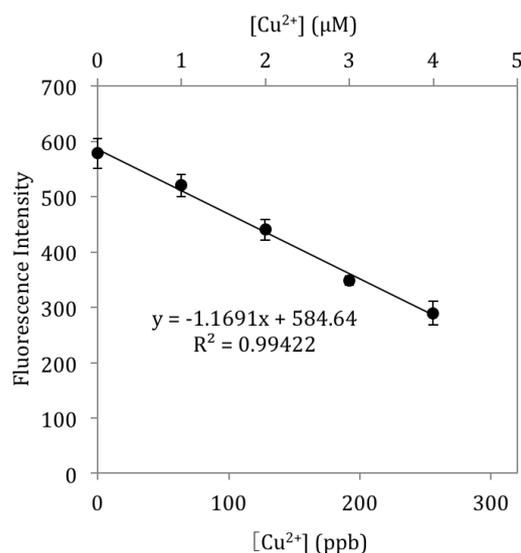


Fig.3 Fluorescence intensity of paper-based sensor after immersion in Cu²⁺ solutions of concentrations from 0 to 5 μM

3.2. 他イオン種の干渉

図4に、紙基板センサーを各20ppmの他イオン種水溶液に浸漬した時のセンサーの色を示す。結果的に銅以外のイオン種では色の変化が認められなかった。この結果は、キニザリンがCu²⁺に対して高い選択性を持つを示しており、ここで示したイオン種が混在してもCu²⁺濃度を正確に検出できることを意味する。図5は、蛍光強度測定における同様の結果を示しており、これらの重金属イオン種の中でCu²⁺だけがキニザリンの蛍光を抑制する作用があることを示している。

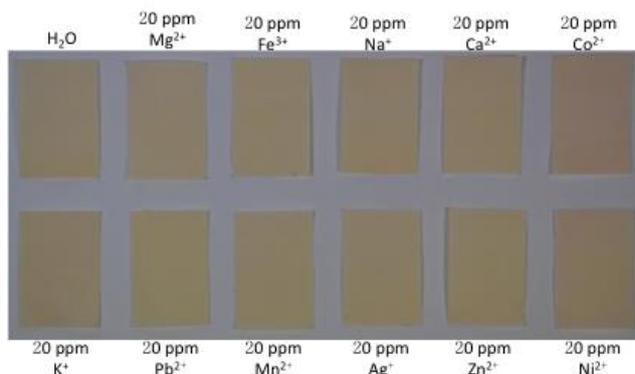


Fig. 4 Paper-based sensors after immersion in 20ppm solutions of various heavy metal ions

3.3. pH と温度の影響

pHがキニザリンとCu²⁺の反応に与える影響を調べた結果、pH11のアルカリでは浸漬後即座に淡紫色を呈したが、酸性では呈色反応を阻害し、色の変化がなかった。その結果、検出の信頼性を高めるためにはHEPESなどの緩衝液により中性に調整することが必要であることが分かった。

図6に温度の影響を示す。温度の上昇によりCu²⁺濃度に対する蛍光強度低下率が大きくなったこと

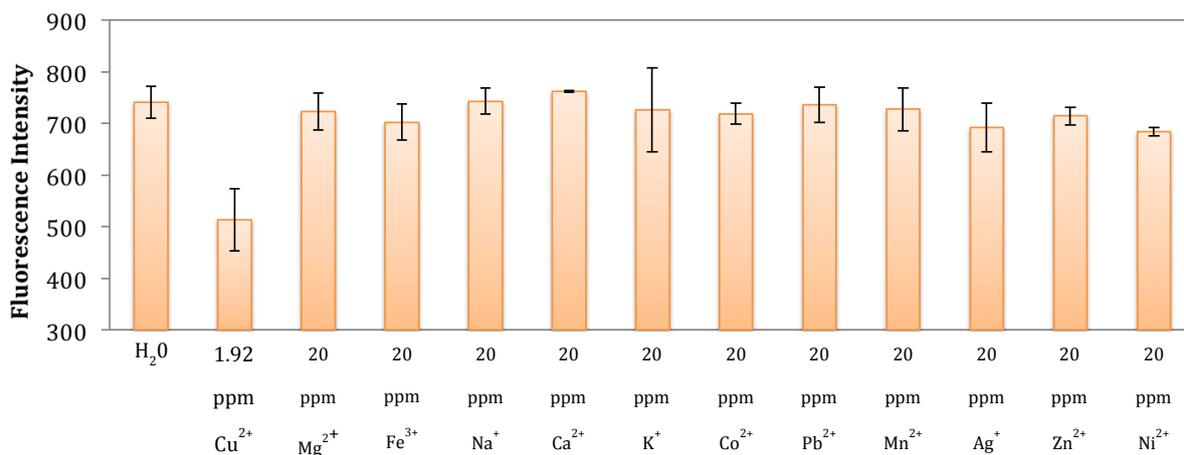


Fig. 5 Surface fluorescence intensity of paper-based sensors after immersion in 20 ppm solutions of various heavy metal ions

から、水温が高いとキノザリンの蛍光特性の消失を促進することが分かった。

3.4. 保管寿命

室温で長期保管中にキノザリンの蛍光特性が消失する原因を調べた。図7に、ろ紙に印刷直後及び3か月経過後のキノザリンの赤外分光スペクトルを示す。キノザリンに含まれるケトン基のピークが 1625 cm^{-1} に現れているが、3か月経過後にこのピークが消失している。キノザリンが光酸化還元反応によって還元され、ヒドロキシ基に変化したことで退色が進行したものと考えられる。光によってキノザリンが励起されセルロースと反応することが報告されている[11]。

迅速で単純な紙基板センサー作製法を開発することができた。

4. 結論

非常に迅速で簡便なインクジェット印刷法によって銅イオンを検出できる紙基板センサーを作製することに成功した。このセンサーでは染料としてキノザリンを用いている。キノザリンを非共有結合、すなわち水素結合、疎水結合、及び CH/π 相互作用によって強固にセルロース繊維上に吸着させることができた。呈色反応を肉眼で確認すること

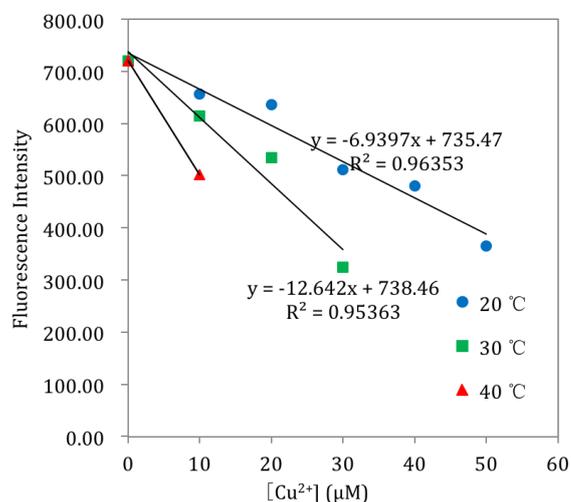


Fig. 6 Fluorescence detection conducted under different temperatures

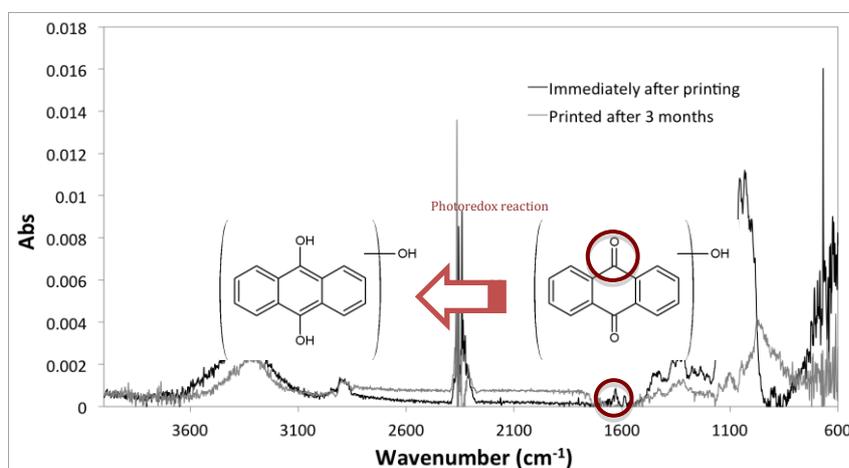


Fig. 7 Spectrum of quinizarin on filter paper surface immediately and 3 months after fabrication.

により飲料水に含まれる 2ppm 以下の濃度の Cu^{2+} を専門の作業員でなくとも容易に検出できることが分かった。さらに蛍光分光光度計を用いて蛍光強度を測定すればさらに高感度な定量的測定も可能であった。他の 11 種の金属イオンには反応せず、高い Cu^{2+} 選択性をもつことが明らかとなった。キニザリンは光酸化還元反応を受けやすいが、光を避ければ長期保管が可能となる。

謝辞

平成 27 年度分析部門助成金採択され、蛍光分光光度計 (F-4500、Hitachi) を使用させていただき謝意を表す。その他の研究でも、熱分析装置 (TG/DTA7300、Seiko Instruments Inc.)、全自動多目的 X 線回折装置 (D8 ADVANCE/TSM、BrukerAXS) を使用させていただいたことを併せて御礼申し上げます。

参考文献

- 1) Lars Järup, Br Med Bull (2003) 68 (1): 167-182.
- 2) Ali Seid Mohammed, Anil Kapri, and Reeta Goel, Biomanagement of Metal-Contaminated Soils, Environmental Pollution, Springer Netherlands, Volume 20, 2011, pp 1-28.
- 3) Gemma Aragay, Josefina Pons, and Arben Merkoci, Chem. Rev. 2011, 111, 3433-3458.
- 4) Tapiero H, Townsend DM, Tew KD, Biomedicine & Pharmacotherapy 57 (2003) 386-398.
- 5) Ajit Kumar Mahapatra, Giridhari Hazra, Nirmal Kumar Das, Shyamaprosad Goswami, Sensors and Actuators B 156 (2011) 456-462.
- 6) Kevin J. Barnham¹, Colin L. Masters¹ & Ashley I. Bush, Nature Reviews Drug Discovery 3, 205-214 (March 2004).
- 7) Liu J, Lu Y, Chem Commun (Camb). 2007 Dec 14;(46):4872-4.
- 8) Xiaoqiang Chen, Min Jung Jou, Hanyoung Lee, Songzi Kou, Jeesun Lim, Seong-Won Nam, Sungsu Park, Kwan-Mook Kim, Juyoung Yoon, Sensors and Actuators B 137 (2009) 597-602.
- 9) Wenbin Chen, Xijuan Tu and Xiangqun Guo, Chem. Commun., 2009, 1736-1738
- 10) Masilamany Koneswaran, Ramaier Narayanaswamy, Sensors and Actuators B 139 (2009) 104-109.
- 11) Norman S. Allen and John P. Binkley, Dyes and Pigments 4(1983) 11-24.

液体アンモニア電気分解におけるアノード過電圧低減に向けた Pt-Ru 電極の適用

システム情報系構造エネルギー工学域 花田信子

1. 研究目的

液体アンモニアは、高体積水素密度と高質量水素密度を兼ね備えた水素貯蔵媒体である。本研究では液体アンモニアから水素を取り出す方法として電気分解法に着目している。金属アミドを支持電解質として加えることにより、液体アンモニアの電気分解による室温での水素放出が可能であることが示された。しかしながら、得られた分解電圧は 1.0 V 以上と実用化を考えると高く、これを低減させることが課題として挙げられる。また、窒素放出反応であるアノード側の分解電位がカソード側に比べて 5 倍程度大きいことが分かっている。これまでに、電極の表面積を増加させて過電圧を低減させるために、電解めっきにより作製した白金黒電極を適用した。その結果、アノード側電位を 0.5V 程度まで低減できた。さらにアノード側の分解電位を低減するために、アンモニア合成・分解に有効な触媒である Ru を添加して、Pt-Ru 電気めっき電極を作製した。Pt-Ru 電極に対して、電極の表面形状、組成、結晶構造を評価し、電気化学特性との相関を明らかにすることを目的とした。

2. 実験方法

Pt-Ru 電極を電気めっき法により作製した。Pt 白金酸と Ru 塩化物を原料として、Pt と Ru の比率が(a)Pt₁₀₀-Ru₀、(b)Pt₇₅-Ru₂₅、(c)Pt₅₀-Ru₅₀、(d)Pt₂₅-Ru₇₅、(e)Pt₀-Ru₁₀₀となるように、Pt plate 電極(20×20×0.2 mm)に電気めっきを行った。電極作製後には SEM(Scanning electron microscope)-EDX(Energy Dispersive X-ray)測定および AFM(Atomic Force Microscope)観察、XRD(X-ray diffraction)測定を行った。電解セルに Liquid NH₃ (15 mL) + 1M KNH₂ を導入した。電極の特性評価には三電極 CV(Cyclic voltammetry)法を用い、作用電極に 5 種類の Pt-Ru 電極、Pt plate 電極(20×20×0.2 mm)、対極電極に Pt plate 電極(20×20×0.2 mm)、参照電極に Pt 線(φ:0.80 mm)を使用した。

3. 実験結果・考察

図 1 に電気めっき法により作製した Pt-Ru 電極(a)-(e)、Pt plate 電極の AFM 画像と EDX 測定から得られた元素組成を示す。(a)Pt₁₀₀-Ru₀、(b)Pt₇₅-Ru₂₅ 電極では 1.0~2.0 μm の粒子が堆積しているのに対して、Ru 量が多い(c)Pt₅₀-Ru₅₀、(d)Pt₂₅-Ru₇₅、(e)Pt₀-Ru₁₀₀ 電極では粒子はほとんど確認されず、滑らかな電極表面が形成されている。表 1 に AFM 画像の凹凸より見積もった各電極の表面積率(電極自体の面積に対するめっき面の面積の割合)を示す。Pt plate 電極に対して、(c)、(d)、(e)電極の表面積率は減少もしくは変化しておらず、Ru の割合が大きい場合は電解めっきによる表面積の増加効果を持たないことが分かった。図 2 に各電極を用いた液体アンモニア電気分解のアノード側 CV 特性を示す。0.1V での電流値は(a)0.007 mA/cm²、(b)0.250 mA/cm²、(c)0.437 mA/cm²、(d)0.013 mA/cm²、(e)0.020 mA/cm²となった。(b)および(c)電極は他の電極に比べて、0.1V という低電圧で顕著に電流値が大きくなっている。(b)および(c)電極の表面積率は Pt plate 電極に対してほぼ変化していないため、電流値増加は表面積と関連がないことが分かる。XRD 測定より、(b)~(e)電極は Pt-Ru 合金を形成するが、(b)、(c)電極は fcc 構造、(d)、(e)電極は hcp 構造を有することが確認されている。このことより、(b)、(c)電極の電流値増加は、fcc 構造を有する Pt-Ru 合金の電極触媒作用に起因すると考えられる。

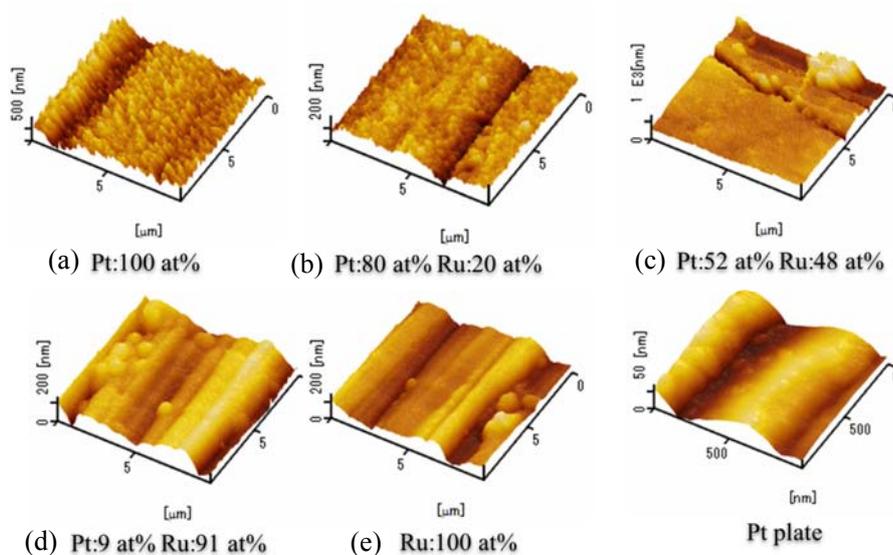


図 1 Pt-Ru 電極、Pt plate 電極の AFM 画像および元素組成

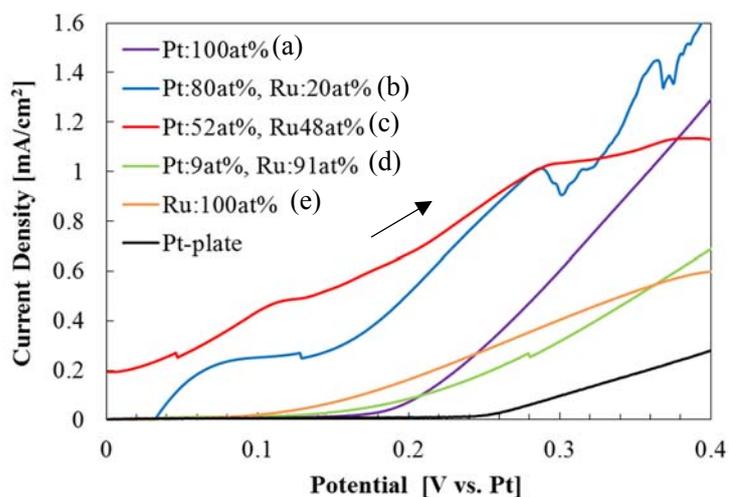


図 2 液体アンモニア電気分解における Pt-Ru 電極、Pt plate 電極のアノード側 CV 曲線

表 1 Pt-Ru 電極、Pt plate 電極の表面積率

	Surface Area Ratio [nm^2/nm^2]
Pt-plate	1.218
(a) Pt ₁₀₀ -Ru ₀	1.649
(b) Pt ₇₅ -Ru ₂₅	1.277
(c) Pt ₅₀ -Ru ₅₀	1.134
(d) Pt ₂₅ -Ru ₇₅	1.182
(e) Pt ₀ -Ru ₁₀₀	1.183

アミノグラムと動脈機能の関係

筑波大学体育系

教授・前田清司

背景

アミノ酸は、生体内の代謝ネットワークの中心的存在として、各組織や血液中に高濃度に存在し、代謝の「ハブ」として重要な役割を果たしている。近年、複数のアミノ酸の組み合わせを統計的に解析する手法として「アミノインデックス」が開発され、種々の疾患リスクの予測・診断に用いられている。

我々はこれまでに、アミノ酸の一種であるタウリンが、動脈機能のひとつである血管内皮機能と相関関係にあることを報告してきた(1)。血中には他にも多くの種類のアミノ酸が存在するが、それらのアミノ酸と動脈機能の関連は詳細には明らかにされていない。そこで本研究では、血中アミノ酸と動脈機能の関係を横断的に検討することを目的とした。

方法

本研究は、健康な男女 71 名 (45.3 ± 18.3 歳、 163.1 ± 11.0 cm、 59.7 ± 9.4 kg) を対象とした。対象者全体に対する女性の割合は、56.3%であった。すべての対象者に研究の目的や方法、データ使用に関する説明をおこない、書面にて研究参加の同意を得た。本研究は、筑波大学体育系研究倫理委員会の承認を受けておこなわれた。

対象者には、測定開始 8 時間前からの食事、12 時間前からのカフェインおよびアルコールの摂取、そして 24 時間前からの運動の実施を控えさせた。すべての測定は、温度と湿度がコントロールされた静かな実験室をおこった。

血漿アミノ酸濃度測定のために、対象者の肘正中皮静脈からヘパリンナトリウム入り真空採血管に血液を採取した。転倒混和後すみやかに遠心分離をおこない、血漿成分を採取した。血漿サンプルの除タンパク処理は、先行研究(2)に従い実施し、測定は筑波大学研究基盤センター分析部門に委託した。

動脈機能の評価には、頸動脈コンプライアンス (Carotid arterial

compliance : CAC) を用い、血圧変化あたりの頸動脈容積変化として評価した。CAC は、アプラネーショントノメトリー法による頸動脈血圧と、超音波法による頸動脈内径の測定をおこない算出した。

統計解析には Graphpad Prism 6 を用い、有意水準は 5 %とした。相関関係の検定には、Pearson の相関係数を用いた。

結果

対象者の CAC は、血漿アミノ酸の中バリン ($r = 0.33, p < 0.01$)、イソロイシン ($r = 0.60, p < 0.01$)、そしてロイシン ($r = 0.64, p < 0.01$) と有意な正の相関関係を示した。

考察とまとめ

本研究対象者の CAC は、血中アミノ酸のなかでも、分岐鎖アミノ酸 (branched-chain amino acids : BCAA) に分類される、バリン、イソロイシン、そしてロイシンと正の相関関係が認められた。近年は、BCAA はタンパク質代謝に作用するだけでなく、糖代謝にも影響することで注目されている。BCAA のなかでもロイシンとイソロイシンは、インスリン非依存的に骨格筋への糖取り込みを高めることが報告されている(3-6)。さらに、糖尿病モデル動物や高脂肪食誘発性糖尿病モデル動物を用いた実験では、ロイシンもしくは BCAA が豊富な飼料を与えることで耐糖能が改善したことが明らかになっている(7, 8)。高血糖状態は動脈機能を傷害するため、高い血中 BCAA 濃度は、動脈機能を良好に保つために重要な役割を果たしているのかもしれない。

引用文献

1. 羅 成圭, *et al.* (2014) 若年男性における血漿タウリン濃度と血管内皮機能に関する横断研究. *健康支援* 16(1):15-22.
2. Ra SG, *et al.* (2013) Combined effect of branched-chain amino acids and taurine supplementation on delayed onset muscle soreness and muscle damage in high-intensity eccentric exercise. *J Int Soc Sports Nutr* 10(1):51.
3. Nishitani S, *et al.* (2002) Leucine promotes glucose uptake in skeletal muscles of

- rats. *Biochem Biophys Res Commun* 299(5):693-696.
4. Nishitani S, Takehana K, Fujitani S, & Sonaka I (2005) Branched-chain amino acids improve glucose metabolism in rats with liver cirrhosis. *Am J Physiol Gastrointest Liver Physiol* 288(6):G1292-1300.
 5. Doi M, *et al.* (2005) Isoleucine, a blood glucose-lowering amino acid, increases glucose uptake in rat skeletal muscle in the absence of increases in AMP-activated protein kinase activity. *J Nutr* 135(9):2103-2108.
 6. Doi M, Yamaoka I, Nakayama M, Sugahara K, & Yoshizawa F (2007) Hypoglycemic effect of isoleucine involves increased muscle glucose uptake and whole body glucose oxidation and decreased hepatic gluconeogenesis. *Am J Physiol Endocrinol Metab* 292(6):E1683-1693.
 7. Zhang Y, *et al.* (2007) Increasing dietary leucine intake reduces diet-induced obesity and improves glucose and cholesterol metabolism in mice via multimechanisms. *Diabetes* 56(6):1647-1654.
 8. Kuzuya T, *et al.* (2008) Regulation of branched-chain amino acid catabolism in rat models for spontaneous type 2 diabetes mellitus. *Biochem Biophys Res Commun* 373(1):94-98.

3. 研究業績リスト

2015年(平成27年)

- Tomoya Ishizuka, Atsuko Watanabe, Hiroaki Kotani, Dachao Hong, Kenta Satonaka, Tohru Wada, Yoshihito Shiota, Kazunari Yoshizawa, Kazuaki Ohara, Kentaro Yamaguchi, Satoshi Kato, Shunichi Fukuzumi, Takahiko Kojima, “Homogeneous Photocatalytic Water Oxidation with a Dinuclear CoIII-Pyridylmethylamine Complex” *Inorg. Chem.* 2016, 55, 1154-1164.
- Hiroaki Kotani, Takumi Sugiyama, Tomoya Ishizuka, Yoshihito Shiota, Kazunari Yoshizawa, Motoo Shiro, Takahiko Kojima “Redox Non-Innocent Behavior of Tris(2-Pyridylmethyl)amine Bound to a Lewis Acidic Rh(III) Ion Induced by C-H Deprotonation” *J. Am. Chem. Soc.* 2015, 137, 11222-11225.
- Hiroaki Kotani, Tomomi Yagi, Tomoya Ishizuka, Takahiko Kojima “Enhancement of 4-Electron O₂ Reduction by a Cu(II)-Pyridylamine Complex with a Protonated Pyridine in the Second Coordination Sphere in Water” *Chem. Commun.* 2015, 51, 13385-13388.
- Yuta Saegusa, Tomoya Ishizuka, Keiyu Komamura, Soji Shimizu, Hiroaki Kotani, Nagao Kobayashi, Takahiko Kojima “Ring-Fused Porphyrins: Extension of π -Conjugation Significantly Affects the Aromaticity and Optical Properties of the Porphyrin π -Systems and Lewis Acidity of the Central Metal Ions” *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015, 17, 15001-15011.
- Santosh, M., Yang, Qiong-Yan, Shaji, E., Tsunogae, T., Ram Mohan, M., Satyanarayanan, M. An exotic Mesoarchean microcontinent: The Coorg Block, southern India. *Gondwana Research* 27, 165-195, 2015.
- He, X.-F., Santosh, M., Tsunogae, T., Malaviarachchi, S.P.K. Early to late Neoproterozoic magmatism and magma mixing - mingling in Sri Lanka: implications for convergent margin processes during Gondwana assembly. *Gondwana Research* doi:10.1016/j.gr.2015.02.013, 2015.
- Ogawa, Y., Mori, R., Tsunogae, T., Dilek, Y., Harris, R. New interpretation of the Franciscan melange at San Simeon coast, California: tectonic intrusion into an accretionary prism. *International Geology Review*, 57, 824-842, 2015.
- Tsunogae, T., Yang, Q.Y., Santosh, M. Early Neoproterozoic arc magmatism in the Lützow-Holm Complex, East Antarctica: Petrology, geochemistry, zircon U-Pb geochronology and Lu-Hf isotopes and tectonic implications. *Precambrian Research* 266, 467-489, 2015.

- Takamura, Y., Tsunogae, T., Santosh, M., Malaviarachchi, S.P.K., Tsutsumi, Y. Petrology and zircon U-Pb geochronology of metagabbro from the Highland Complex, Sri Lanka: Implications for the correlation of Gondwana suture zones. *Journal of Asian Earth Sciences* 113(2), 826-841, 2015.

- He, X.F., Santosh, M., Zhang, Z.M., Tsunogae, T., Chetty, T.R.K., Ram Mohan, M., Anbazhagan, S. Shonkinites from Salem, southern India: implications for Cryogenian alkaline magmatism in rift-related setting. *Journal of Asian Earth Sciences* 113(2), 812-825, 2015.

- Renjith, M.L., Santosh, M., Tang, L., Satyanarayana, M., Korakoppa, M.M., Tsunogae, T., Subba Rao, D.V., Krishna, A.K., Charan, S.N. Zircon U-Pb age, Lu-Hf isotope, mineral chemistry and geochemistry of Sundamalai peralkaline pluton from the Salem Block, southern India: implications for Cryogenian adakite-like magmatism in an aborted-rift. *Journal of Asian Earth Sciences*, doi:10.1016/j.jseaes.2015.10.001, 2015.

- Yang, Q.Y., Santosh, M., Tsunogae, T. High-grade metamorphism during Archean - Paleoproterozoic transition associated with microblock amalgamation in the North China Craton: Mineral phase equilibria and zircon geochronology. *Lithos*, doi:10.1016/j.lithos.2015.11.018, 2015.

- Utagawa, F., Agematsu, S., Tsunogae, T., Sashida, K. Lithostratigraphy and sedimentology of the Shirahama Group around Shimoda District, Izu Peninsula, central Japan. *Bulletin of the National Museum of Nature and Science, Series C*, 41, 1-15, 2015.

- Hiromasa Goto*, Ryosuke Kikuchi and Aohan Wang, Spider Silk/Polyaniline Composite Wire, *Fibers*, 4, 1-7 (2016).

- Hiroki Hayashi, Tomokazu Iseki, Hiromasa Goto*, Chemistry Letters, Induction of Reaction Environment by Optically Active Menthyl-based Compound for Electrochemical Polymerization in Cholesteric and Smectic Liquid Crystal, *Chemistry Letters* 45 (5) (2016), in press.

- Yuki Kaitsuka, Hiromasa Goto*, Synthesis and characterization of polyaniline composite with shell membrane, *Fibers and Polymers*, accepted.

- Z. Y. Qin, H. Goto*, Polycondensation for Synthesis of Multi-Functional Products", International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy, 65, 1-10 (2016).
- Yuki Kaitsuka, Hiromasa Goto*, Preparation of Polyaniline/ZnO Films by Electrochemical Polymerization. Open Journal of Polymer Chemistry, 6, 1-7(2016).
- Hiromasa Goto*, Circular Dichroism of Bipolarons in a Chiroptically Active Conjugated Polymer, Journal of Materials Science, Part B, Physics, accepted.
- Hiromasa Goto*, Preparation of Lyotropic Liquid Crystals and Optical Characterisation, International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy, 64, 171-177 (2016).
- Aohan Wang, Ryosuke Kikuchi, Hiromasa Goto*, Synthesis of Polyaniline on an Aquatic Plant, International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy", 64, 116-121 (2016).
- Yuki Kudo, Hiromasa Goto*, Bio-Interface Polymerisation: Synthesis of Polyaniline on the Marine Algae Surface, International Letters of Natural Sciences, 51, 14-20 (2016).
- Hiroki Hayashi, Kohsuke Kawabata, Shigeki Nimori, Hiromasa Goto*, A Poly(ter(3,4-ethylenedioxythiophene)) Showing Concentric-Circle Morphology Prepared by Electrochemical Synthesis in Smectic A Liquid Crystal under Vertical Strong Magnetic Field, Chemistry Letters, 45, 170–172, 2016.
- Yuki Kaitsuka, Noriko Hayashi, Tomoko Shimokawa, Eiji Togawa, Hiromasa Goto, Polymerization in nano-reaction field of cellulose nanofiber (CNF), and carbonization, Polymers, 8, 40 (2016).
- Yuki Kaitsuka, Hiromasa Goto*, UV Light Induces Dedoping of Polyaniline Polymers 2016, 8 (2016).
- Yuki Kudo, Hiromasa Goto*, Applications of Natural Purple from Dolabella Auricularia: Colouration of Cholesteric Liquid Crystals" International Letters of Natural Science, 50, 1-6 (2016).
- Hirotsugu Kawashima, Kohsuke Kawabata, Aohan Wang, Hiromasa Goto*, Synthesis and optical properties of poly(phenylenethiophene)s bearing conjugated side chains, Designed

Monomers and Polymers, 18, 661-668 (2015).

- Atsushi Matsumura, Yang Fan, Hiromasa Goto*, Asymmetric electrochemical polymerization in cholesteric liquid crystalline media: Effect of isomeric structures of chiral inducers containing bornyl group, *Synthetic Metals*, 202, 157–164 (2015).
- Atsushi Matsumura, Fan Yang, Hiromasa Goto*, Synthesis, Properties, and Doping Behavior of Optically Active Polythiophenes Bearing a Bornyl Group, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 216, 931-938 (2015).
- Atsushi Matsumura, Fan Yang, Hiromasa Goto*, Synthesis of a Terpene-Based New Chiral Inducer and Preparation of an Asymmetric Polymer, *Polymers* 7, 147-155(2015).
- Jiuchao Dong, Kohsuke Kawabata, Hiromasa Goto*, Synthesis and characterization of a novel donor-acceptor-donor chiral inducer and application in electrochemical polymerization, *J. Mater. Chem. C*, 3, 2024 – 2032 (2015).
- Hirotsugu Kawashima, Kohsuke Kawabata, Hiromasa Goto*, Intramolecular Charge Transfer (ICT) of A Chiroptically-Active Conjugated Polymer Showing Green Colour, *J. Mater. Chem. C*, 3, 1126-1133 (2015).
- Hiromasa Goto*, Atsushi Yokoo, Redox Active Carbon Materials from Polyaniline: Plasma Carbonization, Heat Carbonization, and Preparation of Capacitors, *International Journal of Polymeric Materials*, 64, 637–640 (2015).
- Aohan Wang, Kohsuke Kawabata, Hiromasa Goto*, Thiophene-based chiral small bandgap pi-conjugated polymers: synthesis and optical properties, *Designed Monomers and Polymers*, 18, 360-366 (2015).
- Mafumi Hishida, Ryuta Yanagisawa, Hatsuho Usuda, Yasuhisa Yamamura, Kazuya Saito “Rigidification of a lipid bilayer by an incorporated n-alkane” *J. Chem. Phys.* 144, 041103 (2016).
- “Dissolution rates of subsoil limestone in a doline on the Akiyoshi-dai Plateau, Japan: An approach from a weathering experiment, hydrological observations, and electrical resistivity

tomography”, *Geomorphology*, Akiyama, S., Hattanji, T., Matsushi, Y., Matsukura, Y. 247, 2-9, 2015

- K. Nakatani and E. Matsuta “External and Intraparticle Diffusion of Coumarin 102 with Surfactant in the ODS-silica Gel/water System by Single Microparticle Injection and Confocal Fluorescence Microspectroscopy.” *Anal. Sci.*, 31, 557-560 (2015)
- 中谷 清治, 松田 恵美, 川崎 由記 単一オクタデシルシリルシリカゲル微粒子/水系における界面活性剤の移動過程の顕微蛍光分析 *分析化学*, 65, 145-150 (2016)
- Kei Ikehata, Kohsuke Chida, Toshiaki Tsunogae and Theodore J. Bornhorst, “Hydrothermal native copper in ocean island alkali basalt from the Mineoka Belt, Boso Peninsula, central Japan” *Economic Geology* Vol.111, No.3, 783-794.2016
- Isolation, synthesis and nitric oxide reducing activity of compounds from the marine sponge *Stylissa massa*. *Bull. Chem. Soc. Jpn* T. Akindele, B. Gise, T. Sunaba, M. Kita, and H. Kigoshi 88 (4), 600–609 (2015).
- Aplysiasecosterol A: a 9,11-secosteroid with an unprecedented tricyclic α -diketone structure from the sea hare *Aplysia kurodai*. *Angew. Chem. Int. Ed.* A. Kawamura, M. Kita, and H. Kigoshi: 54 (24), 7073–7076 (2015).
- Total synthesis of tris-oxazole macrolides mycalolides A and B through olefin metathesis. *Angew. Chem. Int. Ed.* M. Kita, A. Usui, H. Oka, T. Ishitsuka, Y. Mogi, H. Watanabe, M. Tsunoda, M. Matsuki, and H. Kigoshi: 54 (47), 14174–14178 (2015).
- Development of an aplyronine A photoaffinity amidopyrene derivative applicable for label-assisted LDI MS. *Sci. Rep.* K. Yoneda, Y. Hu, M. Kita, and H. Kigoshi 5, 17853 (2015) [DOI: 10.1038/srep17853].
- The γ -tubulin specific inhibitor gatastatin reveals temporal requirements of microtubule nucleation during the cell cycle. *Nature Commun.* T. Chinen, P. Liu, S. Shioda, J. Pagel, B. Cerikan, T. Lin, O. Gruss, Y. Hayashi, H. Takeno, T. Shima, T. Okada, I. Hayakawa, Y. Hayashi, H. Kigoshi, T. Usui, E. Schiebel 6, 8722 (2015) [Doi:10.1038/ncomms9722].

- New cytotoxic norditerpenes from the Australian nudibranchs *Goniobranchus splendidus* and *Goniobranchus daphne*. *Aust. J. Chem.* Y. Hirayama, P. L. Katavic, A. M. White, G. K. Pierens, L. K. Lambert, A. E. Winters, H. Kigoshi, M. Kita, and M. J. Garson 69 (2), 136–144 (2016).
- Aplysiaseosterols B and C: two new 9,11-secosteroids with a cis-fused 1,4-quinone structure from the sea hare *Aplysia kurodai*. *Tetrahedron Lett.* M. Kita, A. Kawamura, and H. Kigoshi 57 (8), 858–860 (2016).
- Junpei Kuwabara, Takeshi Yasuda, Naoto Takase, and Takaki Kanbara. "Effects of the Terminal Structure, Purity, and Molecular Weight of an Amorphous Conjugated Polymer on Its Photovoltaic Characteristics." *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 8, 1752-1758 (2016)
- Tatsuya Kumada, Yuta Nohara, Junpei Kuwabara, and Takaki Kanbara, "Direct Arylation Polycondensation of Thienothiophenes with Various Dibromoarylenes" *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 88, 1530-1535, (2015)
- Hitoshi Saito, Junpei Kuwabara, and Takaki Kanbara, "Facile Synthesis of Fluorene-based π -Conjugated Polymers via Sequential Bromination/Direct Arylation Polycondensation" *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem*, 53, 2198-2201, (2015)
- "X-ray diffraction study of the icosahedral AlCuFe quasicrystal at megabar pressures." *Materials Letters*, Sota Takagi, Atsushi Kyono, Saki Mitani, Neo Sugano, Yuki Nakamoto, Naohisa Hirao, 161, 13-16,(2015)
- "High-pressure behavior of cuprospinel CuFe₂O₄: Influence of the Jahn-Teller effect on the spinel structure." *American Mineralogist*, Atsushi Kyono, Stephen Gramsch, Yuki Nakamoto, Masafumi Sakata, Masato Kato, Tomoya Tamura, Takamitsu Yamanaka, 100, 1752-1761, (2015)
- "Selenium substitution effect on crystal structure of stibnite (Sb₂S₃)." *Physics and Chemistry of Minerals*, Atsushi Kyono, Akinobu Hayakawa, Mayumi Horiki, 42, 475-490, (2015)
- Y. Sekii, J. Han, H. Isoda, M. Bouaziz, A. Dhouib, S. Sayadi, and H. Shigemori, "Two isorhamnetin glycosides from *Arthrocnemum glaucum* Delile that inhibit adipogenesis in 3T3-L1 adipocytes", *Chem. Nat. Compd.* 51, 295-297 (2015).

- Y. Tanabe, T. Matsumoto, T. Hosoya, H. Tomoda, M. Shiro, and H. Shigemori, "Three new chlorinated cyclopentenols, palmaenols A and B and palmaetriol, from the discomycete *Lachnum palmae*", *Nat. Prod. Commun.*, 10, 1981-1984 (2015).
- "Biphenyl Appended BODIPY Derivatives Showing Combined Environmental Polarity and Heavy Metal Cation Sensing Functionality" G. J. Richards, Y. Gobo, M. Yamamura and T. Nabeshima, *New J. Chem.*, 39 (8), 5886-5889 (2015). (Inside front cover)
- "Zwitterionic N2O2-Type Protonated Dipyrrin Bearing a Phosphate Anionic Moiety as a pH-Responsive Fluorescence Indicator" M. Yamamura, H. Takizawa and T. Nabeshima, *Org. Lett.*, 17 (12), 3114-3117 (2015).
- "Tuning the Depth of Bowl-shaped Phosphine Hosts: Capsule and Pseudo-cage Architectures in Host-guest Complexes with C60 Fullerene" M. Yamamura, K. Sukegawa and T. Nabeshima, *Chem. Commun.*, 51 (60), 12080-12083 (2015)
- "Synthesis of Tetrafunctionalized Pentiptycenequinones for Construction of Cyclic Dimers with a Cylindrical Shape by Boronate Ester Formation" S. Akine, D. Kusama, Y. Takatsuki and T. Nabeshima, *Tetrahedron Lett.*, 56 (34), 4880-4884 (2015).
- "Twofold Fused Concave Hosts Containing Two Phosphorous Atoms: Modules for the Sandwich-type Encapsulation of Fullerenes in Variable Cavities" M. Yamamura, D. Hongo and T. Nabeshima, *Chem. Sci.*, 6 (11), 6373-6378 (2015).
- "Design and Synthesis of Dipyrrin Complexes Bearing Unique Structures, Properties and Functions" T. Nabeshima, M. Yamamura, G. J. Richards, and T. Nakamura, *J. Synth. Org. Chem., Jpn.*, 73 (11), 1111-1119 (2015).
- "Relationship between the Bowl-Shaped Geometry of Phosphangulene and an Axial Group on the Phosphorus Atom" M. Yamamura and T. Nabeshima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 89 (1), 42-49 (2016).
- "Overcoming Statistical Complexity: Selective Coordination of Three Different Metal Ions to a Ligand with Three Different Coordination Sites" S. Akine, T. Matsumoto, and T. Nabeshima, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 55 (3), 960-964 (2016). (Inside back cover)

- "Synthesis, Ion Recognition Ability, and Metal-Assisted Aggregation Behavior of Dinuclear Metallohosts Having a Bis(Saloph) Macrocyclic Ligand" S. Akine, F. Utsuno, S. Piao, H. Orita, S. Tsuzuki and T. Nabeshima, *Inorg. Chem.*, 55 (2), 810-821 (2016).
- "A Hierarchical Self-Assembly System Built Up from Preorganized Tripodal Helical Metal Complexes" T. Nakamura, H. Kimura, T. Okuhara, M. Yamamura and T. Nabeshima, *J. Am. Chem. Soc.*, 138 (3), 794-797 (2016).
- "Synthesis of a New Family of Ionophores Based on Aluminum-Dipyrrin Complexes (ALDIPYs) and Their Strong Recognition of Alkaline Earth Ions" M. Saikawa, M. Daicho, T. Nakamura, J. Uchida, M. Yamamura and T. Nabeshima, *Chem. Commun.*, 52 (21), 4014-4017 (2016). (Back cover)
- "Synthesis of Phosphorus-Centered and Chalcogen-Bridged Concave Molecules: Modulation of Bowl Geometries and Packing Structures by Changing Bridging Atoms" M. Yamamura, T. Hasegawa and T. Nabeshima, *Org. Lett.*, 18 (4), 816-819 (2016).
- "A Self-Assembled Rectangular Host with Terpyridine–Platinum(II) Moieties That Binds Unsubstituted Pentacene in Solution" Y. Yamaki, T. Nakamura, S. Suzuki, M. Yamamura, M. Minoura, and T. Nabeshima, *Eur. J. Org. Chem.*, 2016 (9), 1678-1683 (2016). (Cover Picture)
- "Remarkable Red-shift in Absorption and Emission of Linear BODIPY Oligomers Containing Thiophene Linkers" S. Saino, M. Saikawa, T. Nakamura, M. Yamamura and T. Nabeshima, *Tetrahedron Lett.*, 57 (16), 1629-1634 (2016).
- "Chiroptical Switching Caused by Crystalline/Liquid Crystalline Phase Transition of a Chiral Bowl-shaped Molecule" M. Yamamura, K. Sukegawa, D. Okada, Y. Yamamoto and T. Nabeshima, *Chem. Commun.*, 52 (24), 4585-4588 (2016).
- Masashige Onoda and Hiroki Kanazawa: Phase transition and spin dynamics of the NASICON-type $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ with the strongly coupled planes of $S = 1$ pseudo-honeycomb lattice; *Journal of the Physical Society of Japan* 85 (4), 044801 [5pp] (2016).
- 小野田雅重: 複合結晶型 $\text{Cu}_x\text{V}_4\text{O}_{11}$ 系における Cu 部分脱離相の結晶構造と電子状態; 第18回超イオン導電体物性研究会講演集 (2015) pp. 37-40.

- "Nickel-Catalyzed Allylic C(sp³)-F Bond Activation of Trifluoromethyl Groups via β -Fluorine Elimination: Synthesis of Difluoro-1,4-dienes," Ichitsuka, T.; Fujita, T.; Ichikawa, J. *ACS Catal.* 2015, 5, 5947–5950.
- "Pinpoint-Fluorinated Phenanthrene Synthesis based on C–F Bond Activation of Difluoroalkenes," Fuchibe, K.; Morikawa, T.; Ueda, R.; Okauchi, T.; Ichikawa, J. *J. Fluorine Chem.* 2015, 179, 106–115.
- "Catalytic Defluorinative [3+2] Cycloaddition of Trifluoromethylalkenes with Alkynes via Reduction of Nickel(II) Fluoride Species," Fujita, T.; Arita, T.; Ichitsuka, T.; Ichikawa, J. *Dalton Trans.* 2015, 44, 19460–19463.
- "Regioselective Synthesis of α,α -Difluorocyclopentanone Derivatives: Domino Nickel-Catalyzed Difluorocyclopropanation/Ring Expansion Sequence of Silyl Dienol Ethers," Aono, T.; Sasagawa, H.; Fuchibe, K.; Ichikawa, J. *Org. Lett.* 2015, 17, 5736–5739.
- Isolation, Synthesis and Nitric Oxide Reducing Activity of Compounds from the Marine Sponge *Stylissa massa*, Akindele, T.; Gise, B.; Sunaba, T.; Kita, M.; Kigoshi, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2015, 88 (4), 600-609. doi:10.1246/bcsj.20150003
- Aplysiasecosterol A: A 9,11-Secosteroid with an Unprecedented Tricyclic Gamma-diketone Structure from the Sea Hare *Aplysia kurodai*, Kawamura, A.; Kita, M.; Kigoshi, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2015, 54 (24), 7073-7076. doi:10.1002/anie.201501749
- Synthesis and structure–activity relationships for cytotoxicity and apoptosis-inducing activity of (+)-halichonine B, Hayakawa, I.; Nakamura, T.; Ohno, O.; Suenaga, K.; Kigoshi, H. *Org. Biomol. Chem.* 2015, 13 (39), 9969–9976. doi:10.1039/C5OB01488C
- Construction of the [6-7-5-5] tetracyclic core of all the carbocyclic frameworks of yuzurimine-type alkaloids, Hayakawa, I.; Niida, K.; Kigoshi, H. *Chem. Commun.* 2015, 51, 11568–11571. doi:10.1039/C5CC03479E
- Total Synthesis of Mycalolides A and B through Olefin Metathesis, Kita, M.; Oka, H.; Usui, A.; Ichitsuka, T.; Mogi, Y.; Watanabe, H.; Tsunoda, M.; Kigoshi, H.; *Angew. Chem., Int. Ed.* 2015, 54 (47), 14174–14178. doi:10.1002/ange.201507795

- 6-Amidopyrene as a label-assisted laser desorption/ionization (LA-LDI) enhancing tag: development of photoaffinity pyrene derivative, Yoneda, K.; Hu, Y.; Kita, M.; Kigoshi, H. *Sci. Rep.* 2015, 5, 17853 (8 pages). doi:10.1038/srep17853
- The γ -tubulin-specific inhibitor gatastatin reveals temporal requirements of microtubule nucleation during the cell cycle, Chinen, T.; Liu, P.; Shioda, S.; Pagel, J.; Cerikan, B.; Lin, T.-C.; Gruss, O.; Hayashi, Y.; Takeno, H.; Shima, T.; Okada, Y.; Hayakawa, I.; Hayashi, Y.; Kigoshi, H.; Usui, T.; Schiebel, E. *Nat. Commun.* 2015, 6, 8722 (11 pages). doi:10.1038/ncomms9722
- Yamaji K, Nagata S, Haruma T, Ohnuki T, Kozaki T, Watanabe N, Nanba K. 2016. Root endophytic bacteria of a ¹³⁷Cs and Mn accumulator plant, *Eleutherococcus sciadophylloides*, increase ¹³⁷Cs and Mn desorption in the soil. *Journal of Environmental Radioactivity* 153: 112-119.
- Okimura S, Yamaji K, Hitsuma G, Mori S. 2015. Catechin production in roots of *Thujopsis dolabrata* var. *hondai* in soils on Mt. Hayachine with high Ni concentrations. *Plant Root* 9: 72-78.