

化学分析チーム

Chemical Analysis Team

チームリーダー 千原 貞次
CHIHARA, Teiji

物質のキャラクタリゼーションのひとつである元素の定性および定量分析を主たる業務としている。すなわち依頼試料の定量元素分析を行う一方で、素性の分からない試料に対しては定性元素分析や成分分析を行っている。これらの分析においてより迅速で信頼性の高い結果が得られるように新しい分析法の開発ならびに改良にも取り組んでいる。依頼される試料の多くは合成品で精製された純物質であるが、それ以外に天然物や生物試料、混合物、機能材料、反応液、予期せぬ不純物のような場合もある。後者の場合は分析結果の化学的な解釈も行っている。また水晶発振子マイクロバランス法を用いた吸着種の時間分解定量法の開発を行う一方、内容物を取り出さずそのままの状態での化学反応をリアルタイムでモニターするための分光分析法の開発も行っている。これとは別に、化学合成の支援も行っている。これらの技術を生かして、酵素分解反応の速度論的研究や、ハライドクラスターを触媒として利用する研究、不安定化学種の合成と安定に関する研究も行っている。

1. 依頼分析業務（山田，刈谷，鈴木恵子）

主として研究者自身が行った定性分析の結果をもとに、特殊な技術が必要な定量分析は専門家に依頼する。当室はその依頼分析を行っている。年間総分析件数は2,130件で昨年度に比べ12%増加した。ここ数年2,000件を少し越える件数で推移している。そのうち所内からの依頼は97%と、ほとんどを占めた。一方、炭素・水素・窒素の有機分析の割合は75%で、ハロゲン分析の割合は3%、金属分析の割合は14%であり例年と変わらない。酸素分析に関しては、機器の立ち上げから調整、標準試料の繰り返し分析を経て依頼試料の分析、その後の片付けとなるため、1件分析するだけでも、5件の分析でも担当者は一週間拘束される。依頼件数はそれほど多くはなく、まとまった時点で分析しているため、結果的に報告まで時間がかかるため、必ずしも酸素分析が必要で無い依頼者には、辞退して頂いている。近年、大気中に取り出すと分解する試料や、生物系の従来にない試料の金属分析等が増加の傾向にあり、現在の陣容では時間的余裕が殆ど無く、申し込みから分析結果の報告に至るまで試料によっては長時間待たせる状態が続いている。分析技師の養成には最低10年かかると言われているが、将来を見越した計画的な補充が望まれる。また、共同利用機器である赤外分光光度計の管理も行っている。

分析項目別依頼件数

	炭素	水素	窒素	酸素	硫黄	ハロゲン	金属	その他	乾燥	合計
所内	575	579	381	16	59	53	302	0	91	2056
所外	22	22	22	0	1	1	0	6	0	74
計	597	601	403	16	60	54	302	6	91	2130

2. 定量分析法の開発（鈴木恵子，刈谷，山田）

当チームは30年以前にハロゲン分析法の原理を発表し、それに基づいた装置を製作し今日まで実用に供してきた。古い装置であるため付きっきりで操作しなければならず、作業効率が悪かった。しかし、最近この原理を用いコンピューター制御による自動化を図った分析装置が市販された。このハロゲン分析装置を新たに導入した。いろいろな標準試料を用いて分析条件を広範に変化させることにより分析装置の評価が終わり、純物質については実用に向けた分析条件の検討は終わった。今後は生物試料のような種々の不純物や妨害元素を含む試料に対する分析装置の評価を行い、徐々に旧来の機器と置き換える予定である。

3. 微量質量変化測定法の開発（山下，立田*1）

ナノグラムオーダーの質量変化をリアルタイムで追跡できる水晶発振子マイクロバランス法(QCM)を用いて、無機・有機固体表面で起こる化学および生化学反応の定量解析法の開発を行っている。今年度は、新たに導入した基本周波数27MHz QCMの測定セルの改良を実施し、これを用いた超高感度測定への応用研究として、振動子表面に固定化したDNA鎖のハイブリダイゼーション反応における質量変化と粘弾性変化の同時測定解析技術の開発を試みた。また、従来から使用している基本周波数9MHzのQCMシステムを用いて、ポリ乳酸フィルムの市販各種酵素による分解反応解析を行い、酵素の分解性を支配する因子を速度論的に明らかにすることができた。さらに、大腸菌類とバイオプラスチックの相互作用解析においては、大腸菌の柔らかさに由来する共振抵抗変化と共振周波数変化の相関を解析するための研究手法開発を実施した。

4. 化学反応モニターシステムの開発とハライドクラスターの触媒作用（上口，千原，長島*2，大口*1，池田*1）

反応器中に置かれた試料を容器から取り出すことなく、リアルタイムで分光分析可能な装置の開発を行っている。今年度は、前年度に引きつづき溶液反応に用いる100気圧のオートクレーブにラマン分光用高圧プローブを組み込んだ装置の改良を行った。ブタジエンのような沸点が室温以下で蒸気圧の高い原料をオートクレーブ中で反応させる場合、オートクレーブをドライアイスで冷却しても原料や生成物が気相に相当量残るため、サンプリングのたびに損失が起きる。しかし、プローブを組み込んだ反応器では蓋を開ける必要がないので損失を回避出来、しかもリアルタイムで分析が出来る。このような分析装置も用いハライドクラスターの触媒としての利用研究を行っている。

正八面体クラスター骨格を持つ $[(M_6Cl_{12})Cl_2(H_2O)_4] \cdot 4H_2O$ (M=Nb, Ta) や $(H_3O)_2[(M_6Cl_8)Cl_6] \cdot 6H_2O$ (M=Mo, W) が触媒となる反応の探索ならびに蓄積を通じ、クラスター触媒の特徴付けを行っている。これらクラスターを触媒としてアセトンと

ンズアルデヒドを反応させると200 °C以上でアルドール縮合が進行し 4-フェニル-3-ブテン-2-オンを生成した。この反応を350 °C以上で行うと、引きつづき二重結合の異性化と分子内脱水反応が進行し、3-メチルインデンが一段階で生成した。また、アセトンとアニリンを200 °C以上で反応させると、酸塩基型縮合反応が進行し環化生成物1,2-ジヒドロ-2,2,4-トリメチルキノリンが一段階で生成した。このように、ハライドクラスターは、400 °C程度の高温で使える固体酸触媒であるため、分子数が増える縮合反応に適した触媒であることを見出した。

5. 化学合成の支援と三重結合を含む金属小員環化合物の合成（鈴木教之，斎藤^{*1}，菅野^{*3}）

生物学や物理学において、同位体元素を含む化合物が重要な役割を担う。しかし、研究者が望む同位体元素を含む化合物を市販品で入手できる場合は多くない。その場合は入手可能な同位体原料から化学反応を経て目的化合物を合成しなければならないが、化学合成の経験の少ない研究者にとっては高い障壁となる。しかも原料は非常に高価であり、合成反応における失敗は研究費と時間の大きな損失となる。また、生物学を専門とする研究者にとって、たとえば蛍光試薬を吸着させるための高分子のマイクロゲルを合成する重合反応は未知のものと言ってよい。当研究チームではこのような要求を持つ理研内の化学を専門としない研究者に広く門戸を開き、合成反応について様々な形での支援を行っている。一例として、水溶性ポリマーの架橋マイクロゲルを、乳化重合によって合成する依頼を受けた。ラジカル重合は酸素を排除した環境での反応が必要であり、当チームにおいて重合反応を行なった。物理学部門からは、オスmium同位体を原料とするオスmium有機金属化合物の合成を依頼され、十数回にわたる試験合成ののち目的化合物を合成・供給した。また鉄同位体 (⁵⁸Fe) を原料として鉄の有機金属錯体であるフェロセンを合成する依頼を引き続き受けている。本年度は新たに、発光スペクトルの測定を目的とする化合物の精製に関する相談を受けた。発光強度が著しく大きい不純物を徹底的に取り除き、かつ主成分が可視光により望まない不純物へ異性化するのを防ぐため、暗所での再結晶操作を繰り返して測定限界に近い純度の試料を作成した。また、物理化学系の部門から化学実験操作に関する相談を受け、実験台の設置から立ち上げまでを指導した。生物系からは、有機酸を含む混合物中の反応生成物の同定を依頼され、それに応えた。

小員環の環状アルキン類は、三重結合周りの歪みのため不安定であり、現在までに単離された炭化水素の環状アルキンは、含ケイ素6員環が最も小さい例だった。我々は最近、金属-炭素の結合が比較的長いことに着目し、4族遷移金属を含む5員環アルキンである、1-メタラ-3-シクロペンチンが安定に合成・単離できることを見だし報告した。しかし、これまでに報告した環状アルキンは、すべて金属の位がsp³炭素であった。そこで、特異な三重結合を共役環境に置くことを試みた。二重結合が5つつながったヘキサペンタエンを原料として、1-メタラ-3-シクロペンチン誘導体を合成したところ 位にアルキリデン基を有する錯体が得られ、これらの結晶構造解析に成功した。この化合物を還元条件に処理することにより種々の誘導体へ変換できることを見出した。

6. 機能性高分子化合物の合成と物性評価（阿部，山下，沼田^{*4}，黒川^{*5}，松本^{*5}，永井^{*1}）

高分子化合物は、ある繰り返し単位が共有結合により鎖状に連なった巨大な分子であり、通常、単一の分子量を持つことはなく分子量に分布を持っている。そのため、固体状態において高分子特有の様々な分子集合体構造（固体構造）を形成し、その分子集合体構造は材料の物性・機能を制御する上で重要な構造因子として働いている。このような高分子特有の諸性質を評価するためには、評価項目に適した分析装置・技術が必要とされる。当研究チームでは高分子化合物の物性評価に関わる要求を持つ理研内の研究者に対して様々な形での支援を行っている。また、再生可能な天然資源から作られるバイオベースポリマーと環境中の微生物の力により分解される生分解性ポリエステル化学合成ならびに構造・物性・機能の解明に関わる研究も展開している。今年度は、高分子鎖の末端偏析特性を利用して、分子鎖末端の官能基修飾によって試料表面特性を改質したポリエステル試料の調製を試みた。炭素数の異なるアルキル基を分子鎖末端に導入したポリエステルを合成し、その構造と加水分解性についての評価を行った。特にポリエステル加水分解酵素を用いた分解試験において、炭素数 12~14 のアルキル基を導入した試料においてのみ著しい分解速度の抑制が認められ、分解後のフィルム表面・断面の観察結果より、アルキル基の炭素数に依存して、三つの異なる分解様式にしたがって反応が進行することを見出した。アルキル基の炭素数とフィルム表面・内部における末端官能基の分散状態との相関を調べ、酵素分解反応におよぼす末端官能基の構造効果を明らかにした。また、多分岐構造をもつポリエステルの合成にも着手し、その分岐数と分解速度との相関をしらべた。その結果、ポリエステル加水分解酵素がポリエステル分子鎖のカルボン酸末端から優先的に分解するため、分岐数の増加とともに分解速度が増大することを明らかにした。さらには、ポリエステル加水分解酵素の基質認識において、連続する3つのモノマーユニットの構造を同時に認識することに着目し、連鎖構造を周期的に精密制御した共重合ポリエステルの合成にも着手した。

^{*1} 研修生，^{*2} 協力研究員，^{*3} 研究生，^{*4} 訪問研究員，^{*5} ジュニアリサーチアソシエート

We have been performing chemical analyses for the characterization of material. We routinely perform qualitative analysis for unknown compounds and quantitative analyses for known compounds. Development of new analytical methods and improvement of conventional analytical methods have been introduced for swiftness and precision. According to the requirement of physicists and biologists, synthetic service for organic and inorganic compounds is provided. An analytical technique by using a quartz crystal microbalance (QCM) is under development to study enzymic degradation of solid thin films. *In situ* monitoring system for the progress of chemical reactions is also under development using IR, Raman, and ultraviolet-visible spectrometries. Catalytic activity of halide clusters has been investigated. Five-membered cyclic alkynes have been synthesized and isolated.

1. Supporting service of elemental analysis

Elemental analyses are important methods for the determination of chemical compositions of samples, and the analysis can be classified as qualitative or quantitative. The former is usually performed by researchers themselves. The latter must be performed by special organizations, since special techniques are required. This Chemical Analysis Team accepts the samples, and performs all the analytical processes needed, in order to liberate researchers from analytical routine work. The target elements of organic sample analysis contain sulfur, oxygen, and halogen, and those for inorganic sample analysis contain phosphorus, boron, and silicon. In these analyses simpler treatment with more accuracy is under investigation.

2. Development of new method for quantitative analysis

We have been using an original apparatus for the determination of halogens. The principle of the analysis was developed by our team more than 30 years ago. Recently, an instrument based on this principle for halogen analysis has been released with electronic control, and we acquire it. Many standard samples have been analyzed under various conditions to evaluate the machine. The old instrument will be replaced by this one.

3. Development of the technique of small mass analysis

An analytical technique by using a quartz crystal microbalance (QCM) is under development to study chemical and biochemical reactions on the solid surface in solution. Flow-cells were newly developed to analyze biological reactions in higher sensitivity. The technique was applied to hybridization of DNA strands, enzymatic degradation of bio-based polyesters, and interactions of *E. coli* with bio-based polyesters.

4. Development of monitoring system for chemical reaction and utilization of halide cluster as catalyst

In situ monitoring system for chemical reaction is under development. An autoclave with Raman probe was developed. Sampling of high-vapor pressure material such as butadiene from the reaction vessel is difficult without loss of the starting material and the products because of their high vapor pressures. Autoclave bearing such optical probe is an efficient tool for the real time monitoring of the reaction.

Aldol condensation of benzaldehyde with acetone proceeded above 200 °C to afford 4-phenyl-3-buten-2-one in the presence of halide clusters, $[(M_6Cl_{12})Cl_2(H_2O)_4] \cdot 4H_2O$ (M=Nb, Ta) and $(H_3O)_2[(M_6Cl_8)Cl_6] \cdot 6H_2O$ (M=Mo, W), of an octahedral metal framework. Above 350 °C, isomerization of the olefinic bond followed by intramolecular dehydration proceeded to yield 3-methylindene. Condensation of aniline with acetone proceeded above 200 °C over the halide clusters providing 1,2-dihydro-2,2,4-trimethylquinoline. Thus, halide clusters are good catalysts for ring closure reaction by taking advantage of the thermal stability as high as 400 °C.

5. Support for chemical synthesis and preparation of small-ring compounds containing triple bond

According to the requirement of the physicists or biologists, we offer support for the syntheses of chemicals. One of the basic demands is the syntheses of labeled compounds, which are not available commercially.

Small cyclic alkynes are known to be unstable and five-membered cyclic alkynes were not isolated. We have recently reported that cyclopentynes that contains a transition metal are very stable and isolable. We have succeeded in determination of the molecular structure of titana- and hafnacyclopentyne compounds as well as the corresponding zirconium complexes. By using hexapentaene, 2,5-dimethylidene-1-metala-3-cyclopentyne has been synthesized and characterized. Reaction of zirconacyclopentyne with proton and iodine as electrophilic reagents resulted in the formation of ene-yne type compound and bis-allene compounds, respectively.

6. Syntheses and characterization of functional polymer

We have produced biodegradable polyesters with high mechanical properties and high function by using chemosynthetic method from renewable resources. Furthermore, we have elucidated the biodegradation mechanism of bio-based polymers by enzymes and the three-dimensional structure of bio-based polyesters. Polyesters with various alkyl ester chain-end groups were synthesized, and the structural effect of chain-end groups on the rate of enzymatic degradation were investigated. The degradation rates of polyesters samples with alkyl ester chain-end with carbon numbers of 12–14 were much slower than those of the other samples. It was found that the difference in degradation manner among the polyesters samples with different alkyl ester chain-ends be related to the dispersing state of alkyl ester chain-ends in polyesters matrix. In addition, we synthesized the polyesters with branching structure. It was found that the enzymatic degradation proceeds from the chain-end of polyester, and that the erosion rate increases with an increase in the number of branch. We have also tried the synthesis of the novel aliphatic copolyesters with precise periodic sequential structure to induce a function of molecular switch for biodegradation reaction.

Staff

Head

Dr. Teiji CHIHARA

Members

Dr. Hideki ABE

Dr. Satoshi KAMIGUCHI

Ms. Chieko KARIYA

Ms. Keiko SUZUKI

Dr. Noriyuki SUZUKI

Ms. Keiko YAMADA

Dr. Koichi YAMASHITA

Dr. Sayoko NAGASHIMA *¹

*¹ Contract Researcher

Visiting Members

Dr. Ken-ichiro KANNO (Catal. Res. Ctr., Hokkaido Univ.)

Dr. Keiji NUMATA (Grad. Sch. Sci. & Eng., Tokyo Inst. Technol.)

Junior Research Associate

Mr. Nobuhiko MATSUMOTO (Grad. Sch. Sci. & Eng., Tokyo Inst. Technol.)

Trainees

Mr. Kenji KUROKAWA (Grad. Sch. Sci. & Eng., Tokyo Inst. Technol.)

Mr. Satoshi OHGUCHI (Grad. Sch. Sci. & Eng., Saitama Univ.)

Mr. Noritaka IKEDA (Grad. Sch. Sci. & Eng., Saitama Univ.)

Ms. Ayaka NAGAI (Grad. Sch. Sci. & Eng., Tokyo Inst. Technol.)

Mr. Hiroki TATSUDA (Fac. Sci., Kitazato Univ.)

Mr. Norito SAITO (Fac. Eng., Shibaura Inst. Technol.)