

THE

KANTO CHEMICAL CO., INC.



CHEMICAL TIMES

2011 No.4 (通巻222号)

ISSN 0285-2446

フラットパネルディスプレイ概論(6) FPDを支える部品・材料技術(1)タッチパネル	鶴飼 育弘	2
寒天と電気泳動用アガロースについて	流石 啓司 石川 愛子 伊藤 正高 天野 記彰 石井 康史 北川 孝和 臼井 雅敏	8
ポリシロキサンを側鎖に持つイオン液体中での分子拡散の過渡回折レーザー分光法による測定	高橋 憲司	15
原田馨先生を偲んで — 追悼集 —	松本 和男 奈良岡 浩 藤井 紀子 片岡 義晴	20
編集後記		24



フラットパネルディスプレイ概論(6) FPDを支える部品・材料技術(1)タッチパネル

Introduction to Flat Panel Display (6) FPD to Components and Materials Technology (1) Touch Panel

Ukai Display Device Institute 代表 工学博士 鵜飼 育弘
YASUHIRO UKAI Ph.D.

Ukai Display Device Institute

1. はじめに

タッチパネル(Touch Panel)は、かつては駅の券売機、銀行のATMといった産業機器だけだったが、携帯電話機やデジタル・スチルカメラといった民生機器で使われるケースが急増してきた。特に携帯電話機分野では、スマートフォンの大ヒットによって、画面を指でポンポンと触ったり、なぞったりする操作が、すっかり当たり前になっている。今後は、タブレット端末をはじめ、タッチパネルの用途がますます広がっていくのは確実である。タッチパネルには、様々な方式があり、しかも各方式には一長一短がある。本稿では、タッチパネルの代表的な抵抗膜式と投影型静電容量式を取り上げ、その仕組みや、構造および特徴を述べる。さらに、用途の広がりとともに、技術そのものも急速に進化している。ここでは、内蔵型タッチパネルとしてイン・セル

(In-Cell)型やオン・セル(On-Cell)型といった、最新技術の動向も紹介する。

2. タッチパネルの構造と定義

図1にタッチパネルの構造と定義を示す。外付け型タッチパネルは、ディスプレイ例えばLCDやPDPの表面に取り付けるものである。一方、タッチパネル機能をディスプレイに内蔵するものとしては、In-Cell型とOn-Cell型がある。図1に示すように、タッチパネル機能をTFT-LCDセル内に内蔵したものをIn-Cell型と称し、偏光板とカラーフィルタ(CF)を設けたガラス基板の間にタッチパネル機能を内蔵したものをOn-Cell型と呼んでいる。

タッチパネルの方式は大別すると図2に示すように十数種類の技術があり、どの技術もオールマイティーではない。

図中の四角の枠で囲んだ方式はマルチタッチが可能である。

抵抗膜式は、最初に発明された技術であり、出荷台数および売上金額ともに大多数を占めていたが、AppleのiPhoneおよびiPadの登場で、最近では、投影型静電容量式が首位を占めるに至っている。

据え置き型では、表面型静電容量式、超音波(SAW)式及び赤外線走査式が主流である。これら5種類の技術で99%以上の出荷台数を占めている。

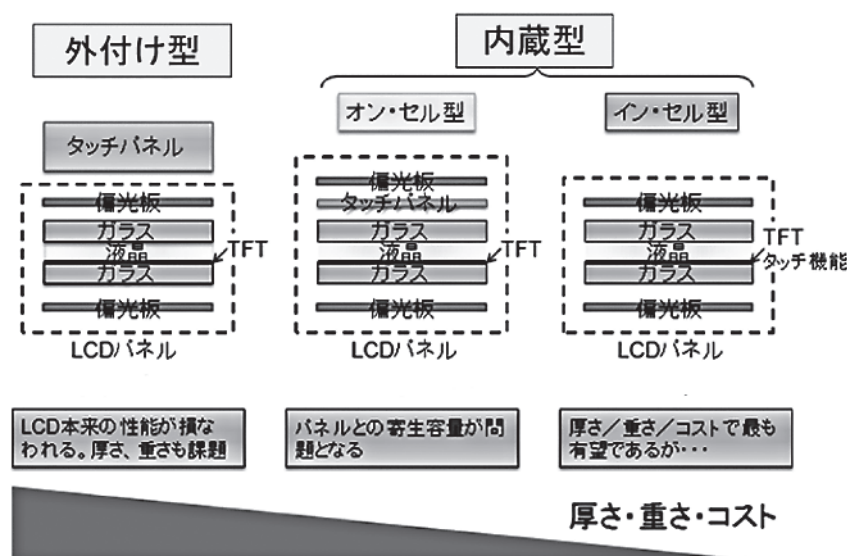


図1 タッチパネルの構造と定義

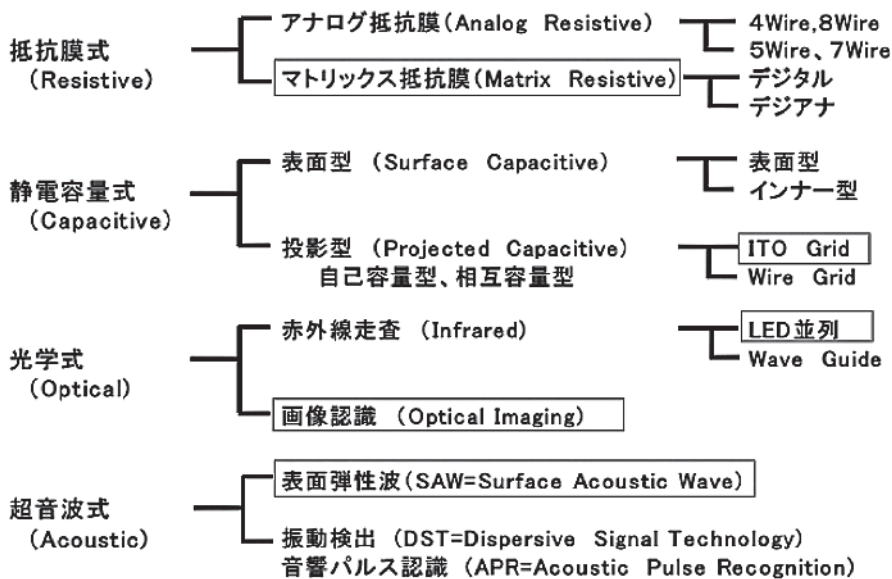


図2 タッチパネルの各種方式

: マルチタッチが実用化された方式

3. 外付け型タッチパネル

ここでは、すべてのタッチパネルの説明をするには紙面の制約もありできない。そこで、代表的な抵抗膜式と投影型静電容量式について、構造と特徴を述べる。

3.1 抵抗膜式

抵抗膜式タッチパネルの構造は、図3に示すようにITO膜が均一にコーティングされた基板2枚を用いて、マイクロドット・スペーサ(5~10μm)と空気を挟み込んだ構造になっている。上部電極にはITO付フィルムまたはITO付薄板ガラスが用いられる。下部電極にはITO付フィルム、ITO付ガラス、ITO付プラスチックのいずれかが一般的に

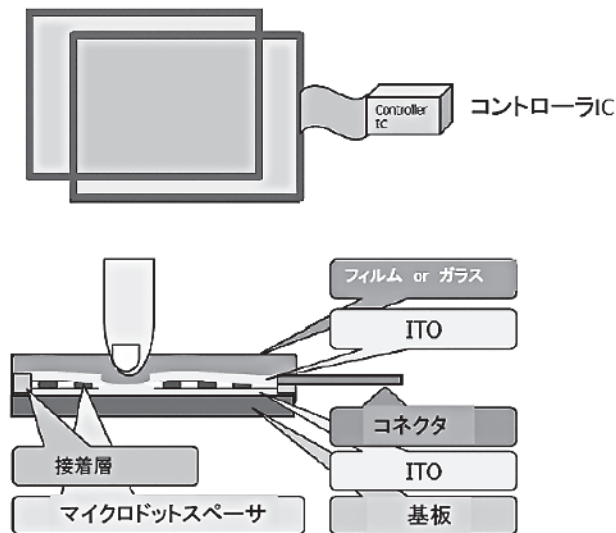


図3 抵抗膜式タッチパネルの構造

用いられる。指または専用のスタイラスで上部電極を押下すると、上部が下部電極に接触して電流が通電する。電気抵抗の変化した接触点をコントローラICが演算処理することで、場所を検出する仕組みである。よって、ITO膜抵抗値は常に均一でなければならない。検出方式によって4線式、5線式、7線式、8線式がある。表1に抵抗膜式タッチパネルの特徴を示す。

表1 抵抗膜式タッチパネルの特長

- **長所**
 - 抵抗膜式は最も廉価な方式で、製品に広く搭載されている。
 - ペン及び指の双方での入力検出が可能。
 - ドラッグ・モーションタッチに対応。
 - 描画、サイン認証が可能。
 - 電磁ノイズによる影響に比較的強い。
- **短所**
 - フィルム等の積層化により透過性が悪い。
 - 透過性の向上など、機能を高めるとコストが必要となる。
 - 強靭性、耐久性の高い素材が求められる。
 - 鋭利な物体によるダメージを受けやすい。
- **タッチパネルメーカー**
 - 約60社以上が採用。

3.2 投影型静電容量式

今、話題の静電容量式には、表面型容量(Surface Capacitive)と投影型静電容量(Projected Capacitive)がある。表面型容量式タッチパネルの導電層はベタで(エッチングされていない)、パネル表面に均一な電界を発生させて四隅からタッチ位置までの距離に反比例した微弱な電流値を検出し、タッチされた場所を検知するものである。投影型静電容量式は、2層のエッチングされた導電膜による電極が縦横に配置されている。2層の導電膜の間には絶縁膜を設けている。タッチされた場所を電極間の静電容量の変化でとらえる方式である。

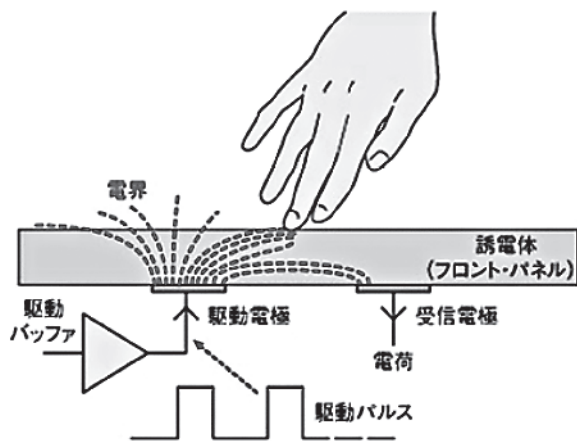
図4に投影型静電容量式タッチパネルの検出原理と構造を示す。表面静電容量式に比べ、構造は複雑になるが、マルチタッチに対応し、より高い精度でのタッチ位置の検知が可能なのが投影型である。投影型タッチパネルの構造は、上面から順に、ガラスやプラスチックなどの透明の絶縁体、ITOなどを用いて矩形の電極パターンを形成した電極層、タッチ位置の検知に必要な演算処理を行う回路を搭載した基板層が並んだ構造をとっている。電極層では、透明の絶縁体の上面と下面に、電極の矩形部がX軸方向もしくはY軸方向に沿って互いにつながるような電極パターンが形成されている。投影型におけるタッチ位置の検知は、これらの電極パターンに電流を流したときに、タッチを行った電極パターンの交点上で発生する静電容量(キャパシタンス)の変化を検知することにより行う。表2に投影型静電容量式タッチパネルの特徴を示す。図5にはiPhone 3Gに採用された構造(TFT-LCD上に実装

された投影型静電容量式タッチパネル付きモジュール)を示す。

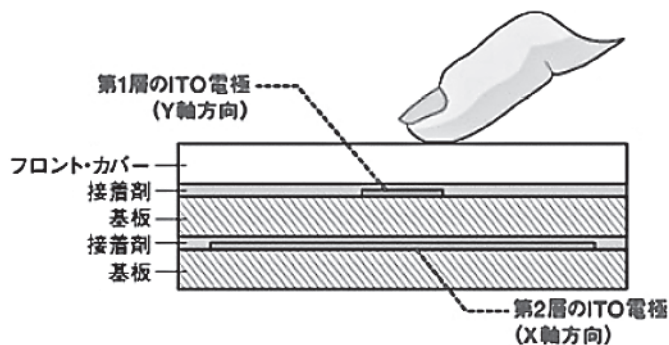
静電容量式のタッチパネルでは、タッチ時の圧力によって導電性物質が変形することはない。そのため、抵抗膜式のものよりも耐久性が高い。また、布を使ってディスプレイ表面をクリーニングする際に、誤動作を起こすこともない。ただし、これは静電気を帯びていない乾いた布を使用した場合に限られる。電磁ノイズや水分など、ディスプレイ

表2 投影型静電容量式タッチパネルの特徴

- ・ **長所**
 - ・ 携帯電話で人気を博した方式で、表面型に類似している。
 - ・ 表面型との差異は、格子状のパターニングを行っている点で、透過率、耐久性が高い。
 - ・ マルチタッチによる多点入力で、ピンチ、フリックなどの複雑な動作に対応。
- ・ **短所**
 - ・ 導電物以外でのペン入力ができない。
 - ・ コントローラICを含め、比較的成本高となる。
 - ・ マルチタッチ等の機能は、全てコントローラICに依存する。
 - ・ 電磁ノイズの影響を受けやすく、EMI対策が必要。
- ・ **タッチパネルメーカー**
 - ・ 約25社が採用。近年多くの企業が参入している。



(a) 検出原理



(b) 構造 (各層の誘電率はそれぞれ異なる)

図4 投影型静電容量式タッチパネルの検出原理と構造

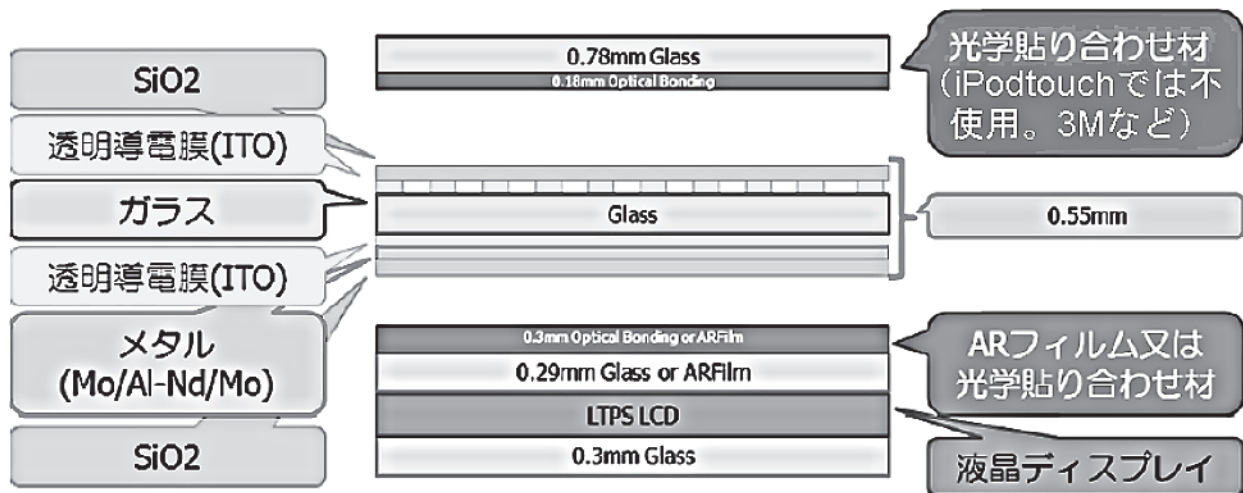


図5 iPhone 3Gに採用された構造

表面の静電容量の値に影響を与えるような環境的要因によって、静電容量式のタッチパネルでも誤動作を起こす可能性がある。また、手袋をはめている場合や、スタイラスに非導電性のコーティングが施されている場合など、タッチしても静電容量を変化させることができなくなるような外的要因によっても、誤動作したり、反応しなかったりすることがある。

4. 内蔵型タッチパネル

内蔵型タッチパネルの特徴は、

- ①デバイスの薄型化・軽量化・狭額縁化・堅牢化。
- ②TFT-LCD本来の特性を維持(外付けタッチパネルによるコントラスト比減少、輝度減少、表面反射増加)。
- ③タッチパネルの調達が不要になり、付加価値をパネルメーカーやCFメーカーに取り込める。

などである。外付け型およびOn-Cell型にはパターニングおよびフィルムのラミネーション技術が求められる。一方、In-Cell型にはTFT技術が求められる。In-Cell型にも抵抗膜式、光学式、容量式やそれらを組み合わせたハイブリッド型が開発・実用化されている。

On-Cell型は、抵抗膜式および容量式に限られている。すなわち、光学式はTFT技術で光学センサをTFTアレイ基板上に作製するため、TFT技術を必要とし、CFメーカーには参入のチャンスはない。On-Cell型タッチパネルの開

発・実用化が盛んな方式は、抵抗膜式と表面型容量式および投影型静電容量式である。パネルメーカーは、TFT製造に必要なプロセス数削減および製造ラインと商品戦略から、TFTラインを用いてタッチパネルのOn-Cell化対応を進めている。一方、CFメーカーはVA-Mode用CF工程の削減(光配向やPSA式など)に伴うラインの有効利用等の対応から取り組んでいる。

5. 技術動向

5.1 マルチタッチ技術

2007年にAppleが発売したiPhoneは2点検知が可能なタッチパネルを用いることで、例えば、撮影した写真を2本の指で自由自在に拡大・縮小ができるようにした。簡単な操作だけでなく、使う「楽しさ」をユーザーに提供した。これに続いて発売されたiPadは年間1000万台も売れ、この流れを決定付けたといえる。

マルチタッチの技術は、1982年にトロント大学のNimish Mehtaが提出した“A flexible machine interface”と題した修士論文が最初であることはあまり知られていない。最近では1~100点の同時入力が可能になっている。図2で抵抗膜式のアナログ抵抗膜では、マルチタッチは不可能であった。しかし、2点マルチ用のICが開発実用化され、このICを用いたデジタル・スチルカメラも市販されている。投影型静電容量式のタッチパネルは広くモバイル機器等に用いられているが、タッチパネルおよびICの価

格は抵抗膜式のそれらに比べ相対的に高い。しかも、現行の投影型静電容量式のタッチパネルは指でしか入力ができない。しかし、抵抗膜式は指のみならず手袋をしても問題なく、しかもペン入力も可能である。したがって、抵抗膜式はマルチタッチが可能になったことから見直される可能性が高い。

一方、静電容量式は透明導電膜として用いられているITOの導電率が小さいため、10型以下のタッチパネルとして広く用いられている。更なる大型化対応技術として、ITOに代わるAgナノ粒子等を用いたタッチパネルが実用化されている。

投影型静電容量式タッチパネルは、高精細化の方向に進化している携帯端末でさらに細かな操作を行うために合成樹脂製ペンを用いた入力への対応が求められているほか、寒冷地の屋外などにおける手袋を着用した状態でデジタル・スチルカメラの操作を行うなど多様な入力手段に対するニーズが高まっている。

最近、日立ディスプレイズでは絶縁体の入力情報を静電容量に変換することにより、合成樹脂製ペンや手袋をはめた手などの絶縁体による入力ができる投影型静電容量式タッチパネルを開発した。検出制御には、一般のコントローラICが適用可能であり、その操作性能として、ペン先直径が0.8mmの樹脂ペンによる操作では、座標検出誤差±0.5mm以下(座標検出精度:±1.0%)を達成しており、細かな文字の入力も可能。また、絶縁体の素

材としては、毛糸、天然・合成皮革、化学繊維など各種素材に対応できる。さらに、合成樹脂製ペンと指による同時操作もできるため、様々な利用シーンへの適用を想定した新しいアプリケーションや携帯端末機器の実現が可能になるという。

5.2 内蔵技術

図6に内蔵型タッチパネルの分類とSID 11(The Society for Information Display 2011)までに学会発表された代表的な論文番号を示す。

5.2.1 In-Cell型

5.2.1.1 光学型

2009年5月にシャープから発売されたノートPCに光学式のIn-Cell型タッチパネルが搭載された。この方式は、照明や太陽光などの外光が強いと、ノイズとなり位置検出が難しくなるという課題があった。実用化に当たっては周囲光を赤外線センサで検出し、使用環境を最適化する方法で対処していた。しかし、その後の展開が見られない。

この方式も含め各社が開発した方式は、センサの光源にバックライト・ユニット(BLU)の白色LEDを光源に用いている。しかし、入力としての指等の検出にはBLUおよび周囲光の両方の光源を考慮する必要があり、感度設定等の課題が多かった。

そこで、シャープは赤外線発光ダイオードを光源に用いたIn-Cell タッチパネルを開発した。これは、赤外線セ

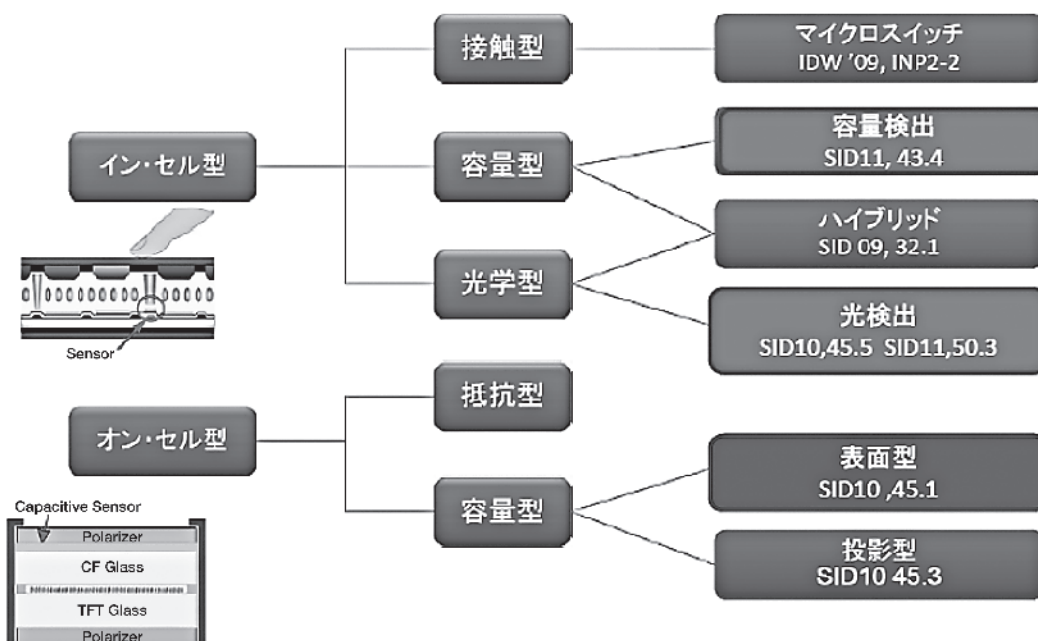


図6 内蔵型タッチパネルの分類と学会発表

ンサとして低温ポリシリコン(LTPS)によるラテラルpinフォトダイオードを内蔵したものである。このダイオードの感度は低いいためLTPS-TFTによるアンプを画素内に構成している。

SID 10での発表では、赤外光のオンとオフを交互に繰り返し、指からの反射光を含む信号と指からの反射光を含まない外光のみによる信号を光センサで順に検出するようにした(バックライト差分法という)。これら二つの信号の差分を取ることで、ノイズを除去し指の位置を精度良く検出できるようにした。この方式を3.8型WVGA(800×480)のTFT-LCDに採用することで7万ルクスの太陽光下でも使え、しかも消費電力はオン・オフの繰り返し方式によって1/40に低減できる。バックライト差分法の適用でシグナルのみ抽出が可能になり、画像解析によりユーザーの操作情報を詳細に把握でき、以下の機能の動作が可能となる。

- ①タッチした指の画像解析を行うことで、タッチした方向を検出する機能。
- ②タッチした指の接触面積を解析することで、指の圧力を検出する機能。
- ③シグナル光の強度を解析することで、指の高さを検出し、ホバー入力する機能。

ホバー入力は、従来のタッチパネルでは不可能であった。カーソルを移動させるだけの動作を可能にするという点で、ユーザーインタフェースにとって重要な機能である。赤外線検出式は低消費電力で、マルチタッチも可能であり今後のモバイル機器用In-Cellタッチパネルとして期待される技術である。

5.2.1.2 静電容量型

東芝モバイルディスプレイ(TMD)は、LTPS-TFT技術を用い静電容量式のIn-Cell型タッチパネル内蔵の7型WSVGA(1024×600)を開発した。このデバイスは、マルチタッチ入力が可能で車載、産業用途向けである。内蔵化によって、外付けタッチパネルの従来品に比べ厚みは57%減の約1mm、重量は48%の225g、そして外光反射率は約10%低減され、モバイル用途の機器の薄型化・軽量化、および省資源、省電力などの環境負荷低減が可能となる。さらに、明るい場所でも外光の反射が抑えられ鮮明な表示と直感的なマルチタッチ操作が可能となった。静電容量式のタッチパネルは、いかに指がパネルに軽くタッチしたことによる容量変化を確実に検出

できるかがカギである。すなわち信号(S)とノイズ(N)の比(S/N)を大きくすることが重要である。

TMDは、LTPS-TFTによるセンサ回路を開発し、センサが検出した信号を増幅して出力するためのアンプ回路を画素内に形成することで、センサの信号を確実にTFT-LCDの外部へ出力する構成とした。これにより安定で応答の速いタッチパネル動作を実現した。

5.2.2 On-Cell型

上述したように、In-Cell型は外付け型タッチパネルと比べ数々の特徴がある反面、

- ①画素にセンサや、これにアクセスするための配線を集積することに伴い、画素の開口率が減少する。
- ②構造が複雑化すること。即ち、TFT基板に画素回路とセンサ回路を集積する場合、製造工程の難易度が上がり、製造歩留まりに影響を与える。

ことがある。

そこで、On-Cell型は、高い開口率と簡単な構造のため注目を集めている。現在、TFT-OLEDに適用された投影型静電容量式タッチパネルはOn-Cell型で封止用ガラスにタッチパネル機能を付加したものである。Super OLEDの名称で商品化されているが、OLEDはSuperでないことに注意が必要である。TFT-LCDへの取り組みは種々報告されてはいるが、いずれも商品化には至っていない。TFT-LCDモジュールの薄型化とカラーフィルタ基板の両面加工技術との両立が困難なためと思われる。

6. おわりに

タッチパネルの方式は十数種類もあり、それぞれ一長一短がありオールマイティーでないことを述べた。現状のタッチパネルは、間接的な測定を基本にしており、今後は、直接測定が可能な技術の確立が望まれる。タッチパネルの技術は、ディスプレイデバイスと切っても切れない関係にある。特にモバイル機器には、薄型、軽量、狭額縁および低消費電力が必須である。ここで紹介したタッチパネルの内蔵技術は、これらの要求を満たすことだけでなく、ディスプレイメーカーにとって付加価値の創造と競合他社との差異化に繋がる重要な技術である。タッチパネルは今後も目が離せない技術の一つである。

寒天と電気泳動用アガロースについて

Agar and Agarose for Electrophoresis

株式会社 鈴与総合研究所

流石 啓司
KEIJI SASUGA

石川 愛子
AIKO ISHIKAWA

伊藤 正高
MASATAKA ITO

SUZUYO RESEARCH INSTITUTE CO., LTD

清水食品株式会社 寒天事業部

天野 記彰
NORIAKI AMANO

石井 康史
YASUFUMI ISHII

北川 孝和
YOSHIKAZU KITAGAWA

白井 雅敏
MASATOSHI USUI

SHIMIZU SHOKUHIN KAISHA, LTD AGAR DIVISION

1. 寒天とは

寒天は紅藻類のうち主にテングサ属やオゴノリ属に属する海藻に含まれる粘質物を抽出し、水分を除去したものである。寒天の主成分は多糖類であり、その他の糖質、海藻由来のミネラル類、粗タンパク質、その他の夾雑物などが含まれる。寒天の特徴として以下のことが挙げられる。

- (1) 水と加熱すると溶解し、冷却すると凝固してゲルとなる。(凝固性)
- (2) 寒天はゲルになる際、大量の水を保持できる。(保水性)
- (3) ほとんどの細菌は寒天を消化することが出来ず、炭素源として利用されないため安定した支持体として利用できる。

このような特徴を生かして多くの分野で寒天が利用されている。寒天の主な用途を表1に示した。

用途により求められる寒天の品質が異なる。ところてんでは海藻由来の磯の香りや弾力のあるテクスチャー、和菓子ではソフトで口当たりの良いテクスチャーと離水が少ない点等が重視される。一方、微生物培養用の寒天では、以下の事項が重視される。

- (1) 透明度
微生物の数を検査する際、寒天ゲルの透明度が高い方が観察しやすい。
- (2) 離水
寒天ゲルからの離水が多いとコロニーが拡散するなど判定が困難になるため離水は少ない方が良い。

(3) 精製度

培地中にりん酸などが含まれている場合、寒天由来のミネラル分(カルシウム、マグネシウム等)は反応し不溶物を形成し濁りの原因となることがある。また寒天中の夾雑物が、微生物の発育阻止物質となることがある。よって微生物培養用の寒天は精製度の高いものが好ましい。

微生物培養用の寒天をより高度に精製したものが電気泳動用のアガロースである。その他、いろいろな用途で寒天は使われている。

本稿では寒天の性質を記述すると共に、寒天の主な用途のうち、電気泳動用のアガロースについて記述したい。

表1 寒天の主な用途

用途	例
食品用	(1)ところてん (2)和菓子、ゼリー類 (3)みつ豆用 (4)その他
培養用	(1)微生物培養用 (2)植物組織培養用
学術研究用	(1)電気泳動用支持体 (2)ゲルろ過用担体 (3)その他
医薬用	(1)歯科印象剤 (2)粘滑薬、包摂薬 (3)その他

2. 寒天の原料

寒天の原料となる海藻類で主として使われているのはテングサ属(*Gelidium*)やオゴノリ属(*Gracilaria*)の海藻である。原料の海藻は、日本、東南アジア、南米、アフリカ等世界の多くの地域で収穫される。テングサ属の代表的な海藻はマクサ(*Gelidium amansii*)である。オゴノリ属の代表的な海藻はオゴノリ(*Gracilaria verrucosa*)である。マクサ、オゴノリの写真を図1に示す。

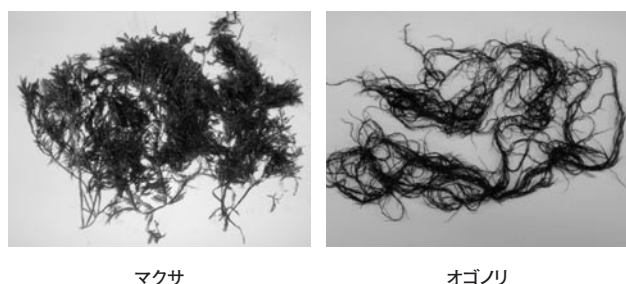


図1 マクサとオゴノリ

旧来、寒天の原料にはマクサが多く利用されてきた。一方、オゴノリより抽出した寒天は凝固力が弱いため、寒天製造の主原藻としては使用されていなかった。オゴノリから抽出した寒天の凝固力が弱い理由として、寒天に含まれる硫酸基の量が影響することが分かっている。柳川¹⁾は多数の紅藻類の粘質物と凝固性の関係を研究し、凝固力の強い寒天では硫酸結合量が少ないのに対し、凝固力の弱い寒天では硫酸結合量が著しく多いという関係を報告している。柳川¹⁾のデータではテングサの粘質物における硫酸結合量は2.05%であるのに対し、オゴノリの粘質物における硫酸結合量は9.62%である。柳川¹⁾はオゴノリの粘質物をアルカリ溶液で加熱処理することにより、硫酸結合量が9.62%から2.18%に減少し、ゼリー強度が15g/cm²以下から306g/cm²に増加したと報告している。

その後、小島ら^{2~4)}によって、オゴノリをアルカリ溶液中で加熱処理し、含まれる粘質物を凝固力の強いものに変化させ、得られた寒天ゲルを圧力脱水することにより寒天を製造する方法が確立された。このような研究の結果、オゴノリは現在、寒天の原料として広く用いられるようになった。

3. 寒天の製法、種類

3.1 製法の違いによる分類

寒天は岐阜、信州など冬季の寒さを利用し屋外で凍結脱水を行なう天然寒天と、天然の冷気を利用せず、機械等により年間を通じて工業的に脱水を行なう工業寒天に分類される。

3.2 形態の違いによる分類

天然寒天には糸状の細寒天(糸寒天)や棒状の角寒天などがある。工業寒天では粉末寒天がある(図2)。



細寒天(糸寒天)と角寒天

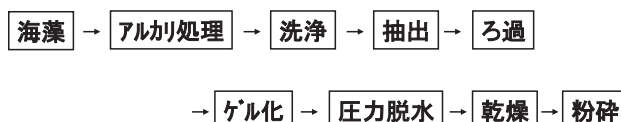
粉末寒天

図2 寒天の種類

3.3 寒天の製造工程

工業寒天の製造工程を図3に示した。

オゴノリ寒天



テングサ寒天



図3 工業寒天の製造工程

オゴノリを原料とする寒天では、前述したようにアルカリ処理することでオゴノリに含まれる硫酸基が除去されゼリー強度が高い寒天が製造可能となる。そのためオゴノリを原料とする寒天では、初めにオゴノリをアルカリで処理した後、付着したアルカリ液、貝殻などの不純物を洗浄によって除去する。洗浄したオゴノリに水を加え、オートクレーブなどにより加熱し寒天分を抽出する。抽出した寒天溶液に含まれる海藻滓やゴミ等はろ過により除去す

ろ液は冷却しゲル化させる。

一方、テングサを原料とする寒天では、ゼリー強度が高い寒天が得られるためアルカリ処理は行わない。テングサの洗浄からゲル化まではオゴノリとほぼ同様な製造工程である。

ゲルの脱水には圧力脱水と凍結脱水の2つの方法がある。オゴノリを原料とする寒天ゲルは圧力をかけると容易に脱水するため圧力脱水が用いられる。ろ布の中にところてん状のゲルを入れ、圧力脱水することで薄いフィルム状となる。これを乾燥すると寒天となる。

テングサを原料とする寒天ゲルは粘性があり圧力脱水が困難なため、凍結脱水が用いられる。寒天ゲルを冷凍すると、寒天分と水分は、それぞれ別々に凍結する。凍結後、水をかけながら解凍すると、水分はかけた水と一緒に流れるが、寒天分は水に溶けず残存するため脱水が出来る。脱水した寒天ゲルを乾燥すると寒天となる。

4. 寒天の成分

寒天の主成分は多糖類である。寒天は均一な多糖類ではなく少なくとも2種類の多糖類から構成されている。それらはアガロース、アガロペクチンと呼ばれている。

寒天の凝固力の主体をなすアガロースの構造については荒木⁵⁾により詳細に研究されている。アガロースの化学構造については図4の構造式が示されている。

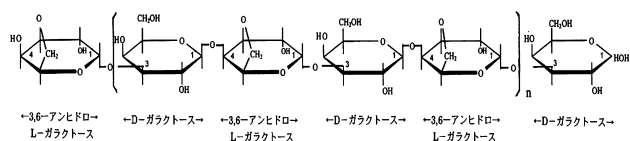


図4 アガロースの化学構造
荒木⁵⁾の化学構造式に基づき筆者が作図した。

アガロースは、C1位とC3位で結合するD-ガラクトースとC1位とC4位で結合する3,6-アンヒドロ-L-ガラクトースから成り、これら2種類の糖が交互に反復結合した中性多糖である。

アガロペクチンは、アガロースに比べ凝固力が弱い。このアガロペクチンの正確な構造は分かっておらず、アガロース以外の多糖類を漠然とアガロペクチンと称している。アガロペクチンには硫酸基、ウロン酸およびピルビ

ン酸が含まれる。⁶⁾

Yaphe ら⁷⁾は、DEAE-SephadexA50(CI⁻)クロマトグラフィーを用いて寒天を分画する試験を行っている。その結果、

- (1)寒天は中性アガロース画分、ピルビン酸が結合したアガロース画分、硫酸ガラクトン画分(硫酸エステルを多く含む多糖類画分)から成る。
- (2)凝固力は中性アガロース画分が一番強く、ピルビン酸が結合したアガロース画分、硫酸ガラクトン画分の順に減少する。
- (3)これらの3画分の比は、海藻の種類や生育の時期などにより変わる可能性がある。

と述べている。このような結果からYapheらは、寒天が同じ基本骨格を持ちながらも酸性基の存在量が種々の程度に異なった多糖類の複合体であると述べている。

西出ら⁸⁾は、DEAE-SephadexA50(CI⁻)クロマトグラフィーを用いて市販寒天(細菌培養用、食品化学用、生化学用)の構成多糖の分別を行なった。その結果、アガロースのような生化学用に用いられる寒天は中性アガロース画分、ピルビン酸が結合したアガロース画分が大部分を占め、硫酸ガラクトン画分は極めて少ない寒天であると述べている。

5. 寒天の物性

寒天の物性を比較する数値として、ゼリー強度、融点、凝固点等が良く用いられる。以下にこれらの数値について概説する。

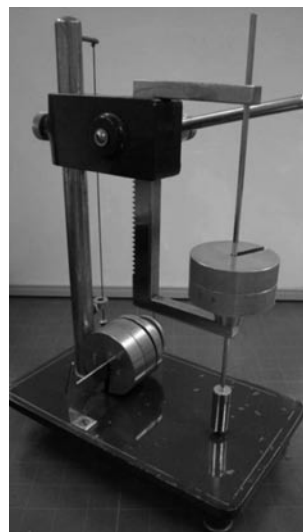


図5 日寒水式ゼリー強度測定器

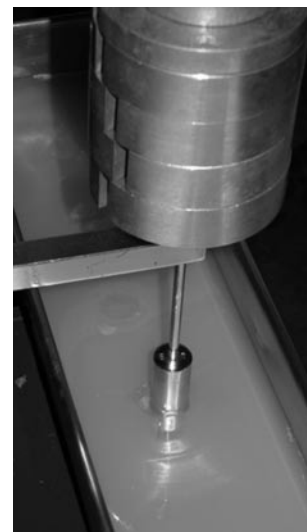


図6 ゼリー強度測定時の写真

5.1 ゼリー強度

寒天ゲルのゼリー強度の測定には、日本寒天製造水産組合が採用した日寒水式ゼリー強度測定器を用いる方法が広く使われている。この測定方法では「寒天1.5%溶液をつくり、20℃で15時間放置凝固せしめたゲルについて、その表面1cm²当り20秒間耐えうる最大重量(g)をもってゼリー強度とする」と定義される。⁹⁾

日寒水式ゼリー強度測定器の写真を図5に、ゼリー強度測定時の写真を図6に示した。底面積が1cm²のプランジャーをゲル表面に接触させ、荷重した時、20秒間耐えうる最大荷重を測定しゼリー強度(g/cm²)とする。

表2に各種寒天におけるゼリー強度の実測値の一例を示す。

表2 各種寒天のゼリー強度

	ゼリー強度(g/cm ²)
角寒天	400~500
微生物培養基用寒天	600~700
アガロース	1,000

その他のゼリー強度の測定方法として米国FMC社のgel testerという装置なども用いられている。ゼリー強度は測定する装置の違い、寒天ゲルの温度、凝固させる容器など測定条件により影響を受ける。そのためA社とB社の製品のゼリー強度の数値が同じ場合でも、測定条件の違いによると思われるゼリー強度の差が見られる場合がある。

5.2 融点、凝固点

寒天ゲルが加熱されて溶ける温度を融点、寒天溶液が冷却されてゲル化する温度を凝固点と言う。寒天の融点や凝固点が着目されるケースとして以下のような例が挙げられる。

- (1) 缶詰のみつ豆などに使う寒天では加熱殺菌の際、寒天ゲルが溶解しないような融点の高い寒天が好まれる。
- (2) 微生物の混釈培養用に用いる寒天の場合、試験液と溶けた寒天培地を低温で混ぜた後、固化させるため凝固点の低い寒天が好まれる。

単独原藻から抽出した寒天の融点及び凝固点の一例を表3に示す。この結果を見ると、融点はマクサを原料

とした寒天の方が高く、凝固点はオゴノリを原料とした寒天の方が高いことが分かる。

表3 単独原藻から抽出した寒天の融点及び凝固点¹⁰⁾

原藻の種類	寒天濃度1.5%における温度	
	融点(℃)	凝固点(℃)
伊豆産マクサ	93	35
アルゼンチン産オゴノリ	81	44
チリ産アルカリ処理オゴノリ	86	45

融点の測定は、複雑な装置を要せず、比較的容易に再現性の高い結果が得られるという利点がある。そこで松橋¹¹⁾は寒天製造工場の品質管理の一手段として、融点測定による品質管理の実用化を検討している。そして、ある寒天製造工場の年度別製品群(細寒天)についてゲルの融点とゼリー強度の相関関係を調査した結果、同一系列の寒天製品については、ゲルの融点とゼリー強度の間に高度に有意な正の相関があったことを報告している。

6. ゲル化の仕組みと構造

Rees¹²⁾は、カラギーナンや寒天のゲル化の仕組みを図7のように説明している。寒天分子が溶解している時は、ランダムコイルの状態である(ソル)。寒天溶液を冷却すると、らせん状の構造を形成する(ゲルI)。さらに冷却すると、らせん状の分子が集合しネットワークを形成する(ゲルII)。

Rees¹²⁾は、寒天に含まれる硫酸基量の増加により二重らせんの形成が阻害されると述べている。二重らせんの形成が阻害されるとゼリー強度は弱くなる。

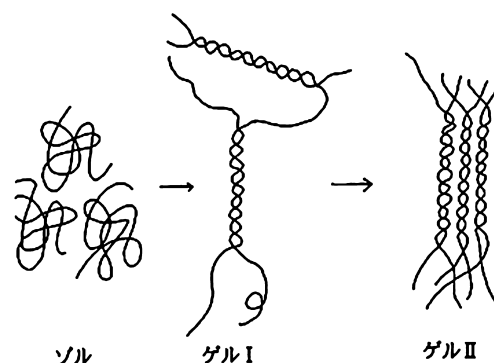


図7 ゲル化のメカニズム
Rees¹²⁾の図に基づき著者が作図した。

Arnottら¹³⁾は寒天の凝固力の主体をなすアガロースのゲル化について調査し、図8のようなアガロースゲルのネットワークの概要図を示している。

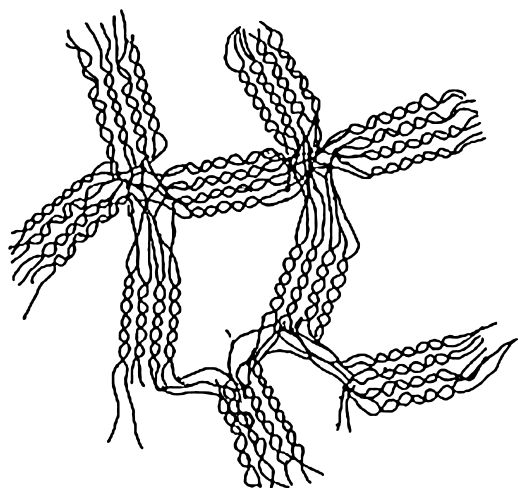


図8 アガロースゲルのネットワーク
Arnott¹³⁾の図に基づき著者が作図した。

寒天ゲルの走査電子顕微鏡写真を図9に示した。白く繊維状の網目構造をとっている部分が寒天分子の集合体である。きれいな寒天分子のネットワークが形成されている。この網目構造の中に水を蓄えると考えられる。

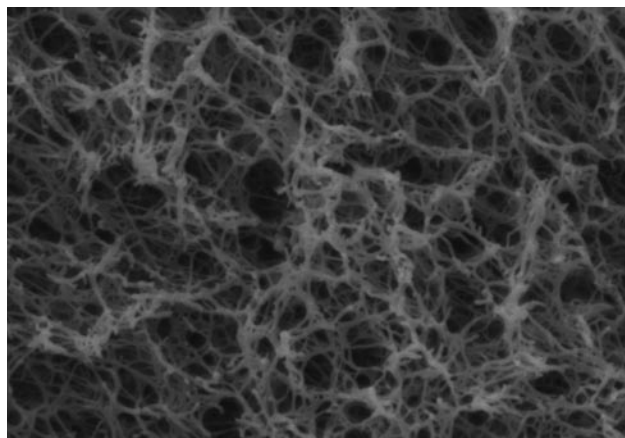


図9 寒天ゲルの走査電子顕微鏡写真(観察倍率 20,000倍)

図9の状態の寒天ゲルはしっかりとした弾力性が見られるが、この寒天ゲルをpH3.7の液に浸漬し35℃で3ヶ月保存すると、もろく崩れ易いゲルに変化していた。この変化後のゲルの走査電子顕微鏡写真を図10に示す。図9では寒天分子のきれいなネットワークが見られたが、図10では繊維状の網目構造が傷み、壊れた状態に見える。酸性、高温下に保存されたことにより寒天の分子のネットワークが変化したことが分かる。

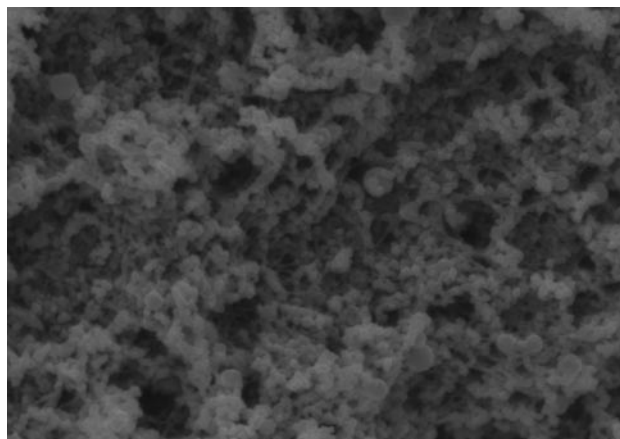


図10 劣化した寒天ゲルの走査電子顕微鏡写真(観察倍率20,000倍)

7. 電気泳動用アガロース

寒天を高度に精製しアガロペクチン分を除いたものをアガロースという。アガロースは核酸やタンパク質等を分離する電気泳動の支持体として用いられている。

7.1 電気泳動の原理

電解液を含むアガロースゲルに電圧をかけると、その中に電荷を持った物質があった場合、電気泳動により電荷を持った物質は(+)極側または(-)極側へと移動する。DNAを例として挙げると、DNAはりん酸基により中性～塩基性の緩衝液中では「-」の電荷を帯びているため、アガロースゲルの網目構造の中を(+)極側へと移動する。アガロースゲルの網目構造の中を移動する際、分子量の大きな分子は網目に引っかかりながら進むため移動速度が遅い。一方、分子量の小さい分子はあまり網目に引っかからず進むので相対的に移動速度が速くなる。この移動速度の差によりDNAを分子量によって分離することができる(図11)。

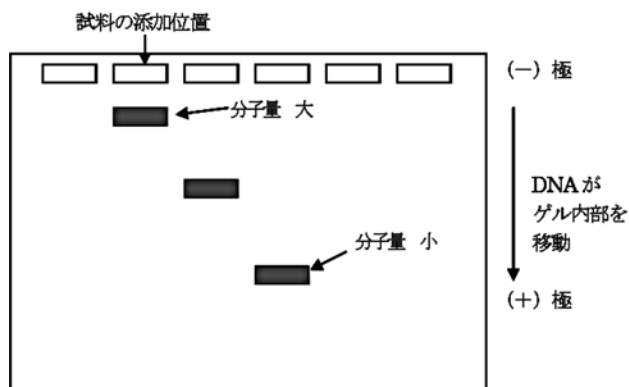


図11 電気泳動の原理

7.2 アガロースの品質

アガロースの品質は硫酸基量、電気浸透度、ゼリー強度の値などが指標となる。これらの値の違いにより電気泳動における分離が変化する。硫酸基量、電気浸透度の値が少ないアガロースほど精製度が高いとされている。目的とするDNAのバンドが1つのみであり、その有無をチェックする場合ならば精製度の低いアガロースでも差し支えないだろう。しかし、分子量の近いDNAを分離することが目的の場合、より精製度の高いアガロースを用いた方が分離能も高く好ましい。各項目の指標となる値を以下に挙げる。

7.2.1 硫酸基量

寒天はアガロースとアガロペクチンからなる。アガロースは精製されアガロペクチン分は極力除去してあるが、その精製度は製品によって異なる。硫酸基量を測定することでアガロペクチンがどれだけ残存するかが分かりアガロースの精製度の目安となる。

硫酸基量の測定は種々の原理に基づいて多くの方法が試みられている。Dodgson-Priceの比濁法¹⁴⁾、イオンクロマトグラフィーによる方法¹⁵⁾、フラスコ燃焼法による西出らの方法¹⁶⁾などがある。方法の多くはアガロース等の試料に酸を加えて高温で加水分解する前処理が必要であるが、フラスコ燃焼法は試料の加水分解の必要もなく非常に短時間で測定が出来るという利点がある。

精製度の低い寒天の硫酸基量は2~3%であるのに対し、電気泳動用アガロースで精製度の高いものの硫酸基量は0.1%以下である。

7.2.2 電気浸透度

電気泳動の際、電圧をかけると(+)極又は(-)極側に液体が移動する現象を電気浸透といい、その移動度を電気浸透度という。DNAは通常(+)極方向へ移動するため、(-)極方向への電気浸透があると内部対流によりDNAの移動や分離を妨げることになる。従って電気泳動を行う上で電気浸透度は低いほうが良い。

電気泳動を行なう際、アガロースに硫酸基等の負電荷の解離基が含まれていると、緩衝液中で正の電荷を帯びた対イオンを誘導する。そのため(-)極方向への電気浸透現象を起こして目的成分の電気泳動を妨げる。

電気浸透度の測定は、測定するアガロースゲルの中

央部にアルブミンとデキストランを添加し通電させ電気泳動後、染色を行ない、アルブミンおよびデキストランの各々の移動距離(それぞれaおよびb mm)を測定し、下記の式に従って電気浸透度(-Mr)を求める。

$$-Mr=b/(a+b)$$

市販アガロースの電気浸透度の規格を調べたところ、低電気浸透度のアガロースの-Mrはおおよそ0.05~0.13であった。

7.2.3 ゼリー強度

電気泳動の際に用いるアガロースゲルは、ゲルの状態で1,000g/cm²程度のゼリー強度のものが好ましい。ゼリー強度が1,000g/cm²以上あればゲルを取り扱う際に壊れにくい。電気泳動では、アガロースの濃度によりゲル内の網目のサイズが変わるため、目的とするDNAのサイズに応じ、アガロースの濃度を変える必要がある。表4に参考値を記した。

表4 アガロースゲルの濃度と分離するDNAのサイズ(bp)¹⁷⁾

アガロースゲルの濃度 (%)	分離するDNAのサイズ (bp)
0.7	800~10,000
0.9	500 ~ 7,000
1.2	400 ~ 6,000
1.5	200 ~ 3,000
2.0	100 ~ 2,000

分子量の大きなDNAを分離する際は、アガロースの濃度を低くして網目のサイズを大きくする。この際、濃度1.5%で2,000g/cm²以上のようなゼリー強度の高いアガロースを用いれば、0.5%といった低濃度でも1,000g/cm²程度のゼリー強度が得られる。このようなアガロースは高ゲル強度、高分子量核酸の分離用と称して販売されている。

一方、分子量の小さなDNAを分離する際は、アガロースゲルの濃度を高くして網目のサイズを小さくして使用する。ゼリー強度が低いアガロースであれば2~4%のような高い濃度でも比較的溶解しやすくゲルの調製が行える。このようなアガロースは短フラグメント用、低分子核酸の分離用と称して販売されている。

7.3 アガロースの品質と分離能

精製度の異なる二種類のアガロースを用い、DNAの分離度に与える影響を確認した。精製度は試料Aに比べ試料Bの方が高い(表5)。両試料を用いて、各々アガロースゲルを作成し、同一条件下で電気泳動を行なった。その結果を図12に示す。

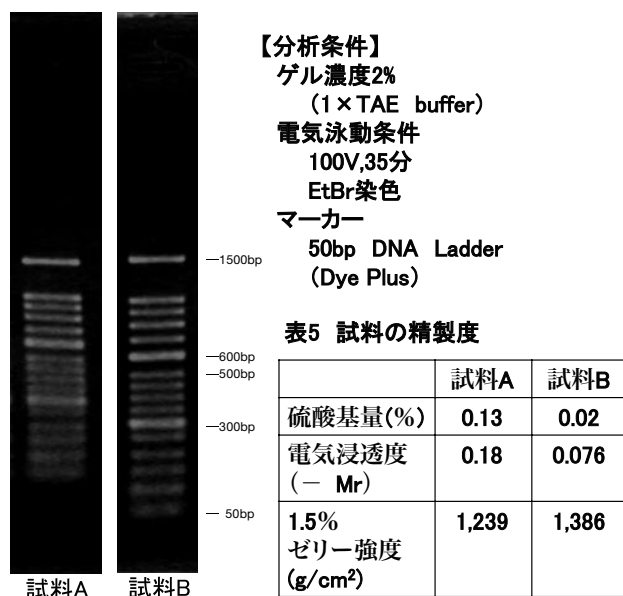


図12 精製度の違いによる分離能の違い

試料Aでは600bp～1,500bpのバンドは分離しているが50bp～500bpについてはDNAのバンドとバンドの間隔が狭く、分離がやや不明瞭であった。一方、試料Bは試料Aに比べ泳動速度が早く、50～1,500bpの全域にわたる16本のバンドがきれいに分離された。分子量の近いDNAを電気泳動する場合、精製度の高いアガロースを用いた方が良好な分離結果を得られる。

8. 終わりに

株式会社 鈴与総合研究所及び清水食品株式会社は静岡県を中心に事業を営んでいる鈴与グループに属している。清水食品株式会社 寒天事業部は、前身の大洋寒天の時代から寒天を生産している。本稿で述べたように、寒天は天然物の海藻を原料としており、その原料や製法により品質が左右される。しかし、清水食品株式会社 寒天事業部では品質が良く、ロット間差の少ない寒天の安定供給を目指し努めてきた。そして多くのお客様にご満足いただける製品を提供できるものと考え

る。広くご利用いただければ幸いである。

最後に寒天の分析など様々なご指導をしていただいた元日本大学教授 西出英一先生に深く感謝を申し上げます。

参考文献

- 1) 柳川鐵之助, 日水誌, **10**, 163-165 (1941).
- 2) 舟木好右衛門、小島良夫, 日水誌, **16**, 401-404 (1951).
- 3) 小島良夫、舟木好右衛門, 日水誌, **16**, 405-422 (1951).
- 4) 小島良夫、日下部重朗、舟木好右衛門, 日水誌, **18**, 245-248 (1952).
- 5) C. Araki, *Bull. Chem. Soc. Japan.*, **29**, 543-544 (1956).
- 6) 林金雄、岡崎彰夫, 寒天ハンドブック.255 光琳書院 (1970).
- 7) M. Duckworth, W. Yaphe, *The Structure of Agar. Carbohydr. Res.*, **16**, 189-197 (1971).
- 8) 西出英一、奈村久士、安齊寛、内田直行, *Bull. Coll. Agr. and Vet. Med., Nihon Univ.*, **53**, 62-64 (1996).
- 9) 林金雄、岡崎彰夫, 寒天ハンドブック.333 光琳書院 (1970).
- 10) 原田篤也、三崎旭, 総合多糖類科学(下). 571-572 講談社 (1974).
- 11) 松橋鉄治郎, 日食工誌, **16**, 520-522 (1969).
- 12) D. A. Rees, *Advan. Carbohydr. Chem. Biochem.*, **24**, 267-332 (1969).
- 13) S. Arnott, A. Fulmer, W.E. Scott, *J. Mol. Biol.*, **90**, 269-284 (1974).
- 14) K. S. Dodgson, R. G. Price, *Biochem. J.*, **84**, 106-110 (1962).
- 15) 鈴木寿、加島隆洋、澤井美伯, 岐阜県製品技術研究所研究報告, **7**, 110-113 (2006).
- 16) 西出英一、伊東基彦、安齊寛、内田直行, *Bull. Coll. Agr. and Vet. Med., Nihon Univ.*, **45**, 71-73 (1988).
- 17) J. Sambrook, D. Russell, *Molecular Cloning A Laboratory Manual (3rd ed.)*, **1**, 5.4-5.13 (2001).

ポリシロキサンを側鎖に持つイオン液体中での分子拡散の過渡回折レーザー分光法による測定

The measurements of molecular diffusion coefficients by transient grating laser spectroscopy in polysiloxane functionalized ionic liquids

金沢大学 理工研究域 自然システム学系 准教授 高橋 憲司
KENJI TAKAHASHI Associate Professor

Kanazawa University, College of Science and Engineering, School of Natural System,

1. はじめに

イオン液体は、真空下でも揮発しにくく安定性に優れた溶媒であり、開発当初は有機溶媒の代替品として注目され、その後様々な分野への応用が展開されつつある。現在、最も活発にイオン液体の利用が展開されている応用分野として、リチウムイオン2次電池、色素増感太陽電池および電気二重層キャパシターなどイオニクスデバイスの電解質としての応用があげられる¹⁾。イオン液体は、アニオンやカチオンの構造をデザインすることにより、低温でも流動性を失わず、しかも高温でも難燃性の性質を織り込む事が可能であり、上記応用には特に適している。国内においては、平成17年～22年の5年間、文部科学省科学研究費補助金特定領域研究「イオン液体の科学」(代表 西川恵子-千葉大学)として採択され、非常に活発な研究が集中的に実施され、日本におけるイオン液体の基礎科学や応用が飛躍的な進歩を遂げた²⁾。

電解質などイオンや分子の拡散が関与するデバイスなどへイオン液体を応用するとき問題となるのが、その粘度である。イオン液体は一般的に粘度が高く、分子あるいはイオンの拡散速度が遅いという欠点がある。例えば、一般的なイオン液体である1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメタンスルフォニル)アミド(Bmim-TFSA)の粘度は69 mPa s(25℃)であり、プロピレンカーボネートの粘度(2.76 mPa s)の25倍である。筆者らは以前、イオン液体中での分子間光誘起電子移動反応について研究を行い、イオン液体の比較として用いたシリコンオイル中での反応速度が、同じ粘度にも関わらず10倍ほど速いことを見出した。それらの結果の一例を表1に示した。

表1 各種溶媒の粘度と拡散律速反応速度定数の関係

	η [mPa s]	k_{diff} [$M^{-1} s^{-1}$]
シリコンオイル	78	4.2×10^9
グリセリン/エタノール	78	6.1×10^8
イオン液体 TMPA-TFSA	78	5.8×10^8

例えば、グリセリン/エタノール混合溶媒中とイオン液体であるトリメチルプロピルアンモニウムビス(トリフルオロメタンスルフォニル)アミド(TMPA-TFSA)中では、ほぼ同一の速度定数を示すが、これら溶媒と同じ粘度に調整したシリコンオイル中での速度定数は10倍ほど大きな値であった。従って、シリコンオイルを構成するポリシロキサン構造を含む溶媒中では、同一粘度のイオン液体と比較して速い分子拡散を与える可能性があると考えた。また、これまでにシリル基をイミダゾリウムのN位側鎖にもつイオン液体が合成された報告が一例あり、アルキル基をN位側鎖とするイミダゾリウム系イオン液体と比較して粘度が低いことが報告されている³⁾。さらに、リチウムイオン電池の電解質としてシロキサンを含むイオン液体に関する特許もいくつか報告されている⁴⁾。これらより、シランもしくはポリシロキサンを側鎖に持つイオン液体中では、反応分子の拡散速度が速いことが期待される。しかしながら、これらシロキサンの機能を取り込んだイオン液体の粘度と分子拡散係数との関係は、明らかにされていない。そこで、本研究ではシラン及びポリシロキサンを側鎖に持つイミダゾリウム系イオン液体(以下シリコンイオン液体と呼称する)を合成し、その「シリコンイオン液体」中での分子拡散係数を測定することを試みた。分子拡散の測定には過渡回折格子法を用い⁵⁾、ジフェニルシクロプロパン(DPCP)の光解離反応を利用して、一酸化炭素(CO)、ジフェニル

アセチレン(DPA)などの各拡散係数をシリコンイオン液体中で測定した。

2. シリコンイオン液体の合成

図1に示すようなシランあるいはシロキサン構造をもつイオン液体を合成した。合成は、アニオン交換反応を基本とし図2に合成スキームを示す。はじめに末端に塩素あるいは臭素原子を持つシランハライド分子あるいはシロキサンハライド分子をN-メチルイミダゾールと反応させる。シロキサンを原料とする場合は、アセトニトリルあるいはブタノールを加えて、90-120℃で還流する。この反応により、シランあるいはシロキサンをもつイミダゾリウムカチオンとハライドアニオンから成る中間体としてのイオン液体が合成される。その後、その中間体とリチウムビス(トリフルオロメチル)スルホンイミド{LiN(SO₂CF₃)₂}を反応させ、アニオン交換後抽出し24時間真空乾燥させて目的とするイオン液体1, 2, 3(図1)を得た。

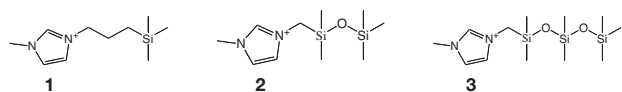


図1 シリル基およびシロキサン基を側鎖に持つイオン液体

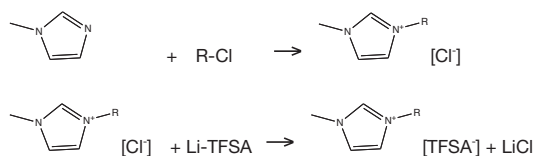








図2 シロキサンを側鎖に持つイオン液体の合成スキーム

アニオンがハライドである中間体としてのイオン液体は、一般に融点が高く室温では固体であることが多い。しかし、アニオン交換反応によって、ハライドアニオンより嵩高いアニオンに変えてやることで、カチオンとの静電気相互作用を小さくさせ融点を下げることが可能となる。

新規に合成したイオン液体の粘度を表2に示す。比較のために、他のイオン液体についても示す。アルキル基をN位側鎖に持つイミダゾリウム系イオン液体では、一般にアルキル鎖長が長くなるにつれ粘度は増大する。しかし、シロキサンを側鎖に持つイオン液体は、側鎖が長くなると粘度は減少することが分かった。また、トリシロキサンをN位側鎖とするイミダゾリウムイオン液体では、

比較的粘度で側鎖の短いN-ブチル-N'-メチルイミダゾリウムイオン液体よりも粘度が低いことがわかり、シロキサンの導入が低粘度化に有効であることが示唆された。一方、シロキサン基が2個のイミダゾリウムイオン液体では粘度が高く、短い側鎖では粘度低下の効果は小さいことが示された。

表2 合成したイオン液体の粘度と密度など

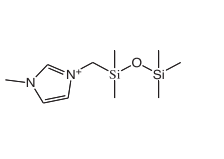
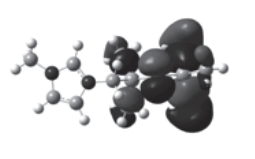
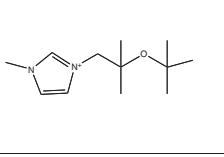
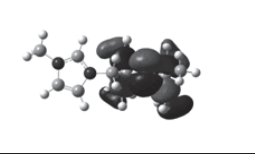
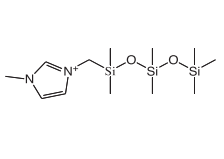
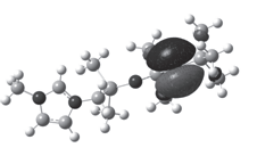
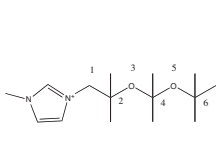
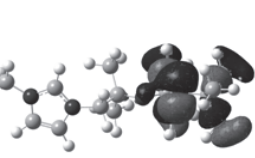
	粘度 (mPa s)	密度 (g/ml)	融点 (°C)
 [TFSA]	162 (25°C)	1.3	-
 [TFSA]	183 (22°C)	1.3	-
 [TFSA]	47 (25°C)	1.5	-
 [TFSA]	21.4 (25°C)	1.52	-16
 [TFSA]	69 (25°C)	1.44	-4
 [TFSA]	78 (25°C)	1.31	-12

実験結果からだけでは、なぜシロキサンを側鎖に導入すると粘度が低下するか不明なため、分子軌道計算を行い、その効果について検討した。Gaussian 03を用いてDFT計算をB3LYP(3-21G)レベルで行った。表3には、ジシロキサンおよびトリシロキサンを側鎖に持つイミダゾリウムの最高被占軌道(HOMO)を示した。比較のために、それぞれのシロキサン基のケイ素を炭素に置き換えた場合の同様の結果をまとめた。ジシロキサンを側鎖に持つイミダゾリウムとそれに対応する炭素を骨格とするイオン液体では、HOMOの分布には大きな差はない。しかし、トリシロキサンを側鎖に持つイミダゾリウムとそれに対応する炭素を骨格とするイオン液体では、HOMOの分布には極めて大きな差異があることが判明した。トリシロキサンを側鎖に持つ場合、HOMOはイミダゾリウム環から離れたSi-Oに局在化しているのに対し、炭素を骨格とするイオン液体では比較的広範囲に分子軌道が広がっているのが分かる。

また、部分電荷に着目すると、トリシロキサンの場合、Mulliken電荷はケイ素Si(2)およびSi(4)では1.57程度、ケイ素に結合しているメチル基の炭素は-1.07、そして酸素O(3)およびO(5)では-0.78程度である。一方、炭素を骨格とする場合は、電荷の分布は全く異なり、酸素に結合している炭素上のMulliken電荷はC(2)で

0.16、C(4)で0.46であり、メチル基の炭素は-0.55そして酸素O(3)およびO(5)では-0.5程度である。つまり、ケイ素を導入したことによる大きな変化は、ケイ素上の部分電荷がプラスに増大することと、その反動でケイ素に結合しているメチル基の炭素の部分電荷がマイナスに大きく偏ることである。一般的な考えでは、部分電荷が大きいほど分子間のクーロン相互作用が大きくなるので、ケイ素を含むイオン液体では、分子間の相互作用が増えて粘度も増大することが考えられる。しかし、実測データではシロキサンの導入は、粘度の低下に効果を発揮している。この違いは明確ではないが、最近の報告では、シロキサン側鎖が回転するための障壁が、炭素を骨格とする場合に比較して小さなエネルギーで回転できることが示されており、そのような側鎖の特異的機能が低粘度に寄与しているのかもしれない⁶⁾。

表3 ジシロキサンおよびトリシロキサンを側鎖に持つイミダゾリウムのHOMOおよび部分電荷

		C(1) = -0.59 Si(2) = 1.58 O(3) = -0.77 Si(4) = 1.56
		C(1) = -0.18 C(2) = 0.16 O(3) = -0.52 C(4) = 0.11
		C(1) = -0.56 Si(2) = 1.57 O(3) = -0.78 Si(4) = 1.58 O(5) = -0.77 Si(6) = 1.54
		C(1) = -0.18 C(2) = 0.16 O(3) = -0.50 C(4) = 0.46 O(5) = -0.5 C(6) = 0.11

3. 過渡回折レーザー分光による拡散係数の測定

溶液中の分子の拡散係数を測定する方法はいくつかあるが、過渡回折レーザー分光による測定は、通常の方法では測定が不可能な短寿命のラジカル種や中間体などの測定も可能とする優れた測定方法である。

この測定方法は、国内では京都大学の寺嶋正秀により精力的に進められてきた^{7,8)}。また、イオン液体中での分子の拡散については京都大学の木村桂文が過渡回折レーザー分光法により測定している⁵⁾。そこで彼らの指導を頂き、当研究室でも同様の過渡回折レーザー分光測定体系を構築した。

3.1 測定原理と測定装置

過渡回折レーザー分光法の簡単な原理を説明する。2つのコヒーレントな光パルスを交差させると図3に示すように光強度の強弱の干渉縞を瞬間的に作ることができる。この光の縞の明るいところ(光強度の強いところ)では、その光を吸収する分子を励起することができるので、光化学反応を起こして反応中間体やラジカル種を生成することができる。一方、縞の暗いところ(光強度の弱いところ)では、そのような反応は生じない。従って、2つのコヒーレントな光パルスが作る瞬間的な光の干渉縞(過渡回折格子)は、空間的な濃度の濃淡を作り出すことになる。このようにしてできた干渉縞の領域へプローブ光(図3)を入射するとブラッグ回折が生じる。濃度の濃淡は拡散により次第に消滅するため、そのブラッグ回折散乱光の信号強度も次第に減少する。従って、そのブラッグ回折散乱光の信号強度の時間変化には物質が拡散していく情報が含まれており、それらを解析することにより拡散係数を求めることができる。

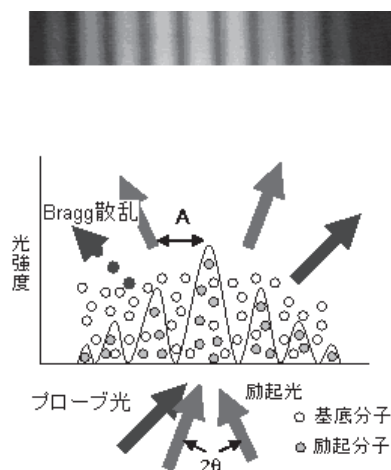


図3 過渡回折レーザー分光法の測定原理

測定原理の詳細は参考文献^{7,8)}に詳しく紹介されているので、ここでは過渡回折レーザー分光法の一般的な特徴を示すことにしたい。

(1) 過渡回折レーザー分光法は、バックグラウンドのない

高感度分光法であるため、1 μ M程度の希薄溶液でも測定可能である。

(2) 干渉縞の間隔はマイクロメートルのオーダーであるため、拡散の影響は速やかに現れ、測定は短時間で終了する。そのため、拡散係数の小さい分子や大きい分子まで、そして短時間でしか存在しないような反応中間体についても測定可能である。

(3) 試料の量としては、1mL程度しか必要でなく、生体分子などの貴重な資料の測定にも適している。

図4に、過渡回折レーザー分光法の測定装置の概略を示した。Nd:YAGレーザー (LOTIS TII, LS-2144DC) からの355nm、10ナノ秒のレーザーパルス光をビームスプリッターで2つに分ける。その一方はプリズムを通過した後、試料へ照射する。このプリズムをXY方向へ微動させることにより、試料上に作られる光の干渉縞の間隔を変化させる。一方、プローブ光としてHe-Neレーザーからの定常光(633nm)を用い、試料上にできた干渉縞へ入射させ、そのブラッグ散乱光を光電子増倍管で検出し、オシロスコープにて信号を測定する。

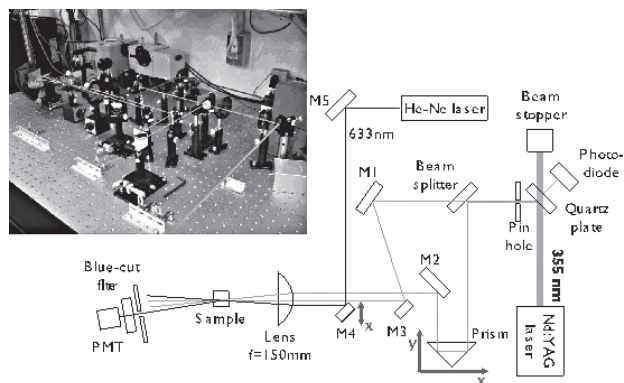


図4 過渡回折レーザー分光装置の概略図

3.2 拡散係数の測定結果

図5に、今回用いたジフェニルシクロプロペノン (DPCP) の光開裂反応を示した。光開裂によりジフェニルアセチレン (DPA) と一酸化炭素 (CO) が生成される。従って、上述した光の干渉縞の光が強いところでは DPCP の開裂反応が生じて、瞬間的に DPA と CO が高濃度な空間領域が形成され、時間とともに分子拡散していく。そのような分子拡散の情報が含まれた過渡回折信号の一例を図6示した。このような信号を、励起レーザーパルスの交差角度 2θ (図3) を変えて測定し、DPA や CO などの分子拡散係数を求める。

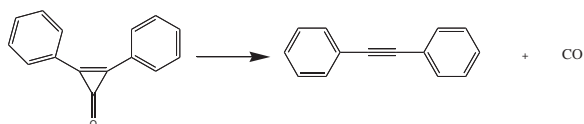


図5 ジフェニルシクロプロペノン(DPCP)の光開裂反応
開裂によりジフェニルアセチレン(DPA)と一酸化炭素(CO)が生成される。

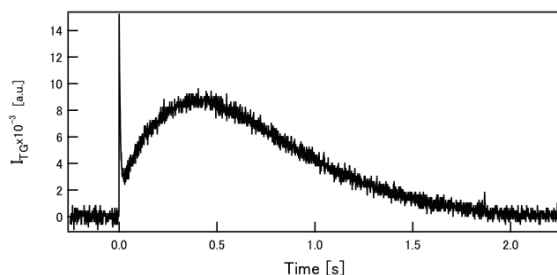


図6 過渡回折レーザー分光法により得られる信号の一例

このようにして求めたイオン液体中での分子拡散係数の結果を図7に示した。図中の番号は、イオン液体の種類の違いを示している。今回新たに合成したイオン液体であるジシロキサンおよびトリシロキサンは番号5および6である。また、●はCOの拡散係数、▲はDPCPの拡散係数、そして▼はDPAの拡散係数を示している。図中の実線は流体力学的近似であるストークス・アインシュタインの式(SE式)による計算値を示している。

$$D = \frac{k_B T}{C \pi \eta r} \quad (\text{SE式})$$

ここで k_B はボルツマン定数、 T は絶対温度、 C は滑り境界条件で決まる定数(4あるいは6)、 η は粘度、 r は分子半径である。図中に複数の線があるのは、滑り境界条件の違いを示している。まず、COの拡散係数は、あまり粘度に依存しないことが分かる。そして、いずれの粘度領域でもSE式による計算値よりは遥かに大きな拡散係数であることがわかる。一方、分子半径の大きなDPCPやDPAは、粘度が低い領域ではSE式の計算値に近いが、粘度が高い領域ではSE式の計算値から大幅にずれてきて、計算値よりも大きな拡散係数となる。分子半径の小さなCOと比較的分子半径の大きなDPCPやDPAでは、それらの拡散係数は100倍ほども違うことがわかった。

今回合成したイオン液体中での拡散を比較すると、トリシロキサンを側鎖に持つイオン液体中での拡散係数が一番大きな値であった。比較のために、グリセリン/エタノール混合溶媒中でのCOおよびDPCPの拡散係数を図

7に示したが(番号8○および△)、シリコンイオン液体よりは小さな拡散係数であった。従って、シロキサンを導入することにより分子拡散を促進することが確認された。一方、シリコンオイル中でのCOおよびDPCPの拡散係数も図7に示したが(番号7◎および▽)、最も大きな拡散係数であることが分かった。従って、イミダゾリウム側鎖にシロキサンを導入すると拡散係数は促進されるが、シロキサンのみから構成される溶媒よりはその効果は小さいといえる。

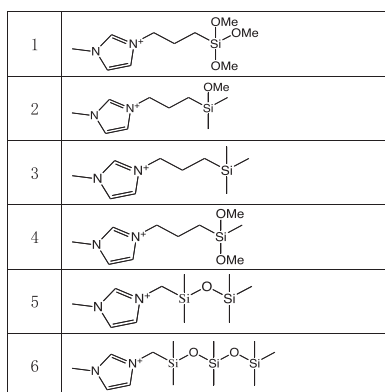
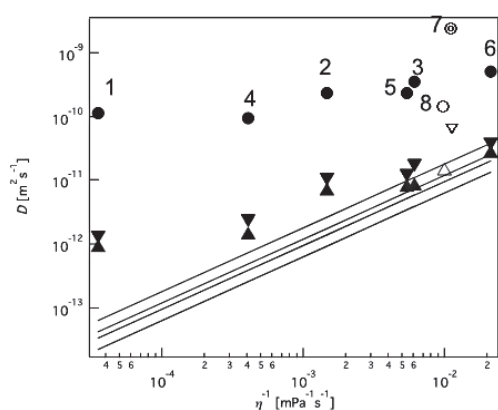


図7 シリコンイオン液体中での分子拡散係数
図中の数字(1~6)は、イオン液体の種類の違いを示す。7は、シリコンオイル中の拡散係数。8は、グリセリン/エタノール混合溶媒中での拡散係数。●:COの拡散係数、▲:DPCPの拡散係数、▼:DPAの拡散係数。

4. まとめ

分子拡散の速いイオン液体を目指して、イミダゾリウム側鎖にシロキサンを導入したイオン液体を合成した。ジシロキサンを側鎖に持つイオン液体では、高い粘度であったがトリシロキサンを導入したイオン液体では劇的に粘度が減少した。

過渡回折レーザー分光法により、新規に合成したイオン液体中での分子拡散を測定した。ジフェニルプロパンの光解離反応で生じる一酸化炭素およびジフェニルア

セチレンの拡散係数を測定した。一酸化炭素の拡散係数はジフェニルアセチレンのそれよりも100倍ほど速く、粘度への依存性も小さかった。また、流体力学的な近似であるストークス・アインシュタインの式では、拡散係数を予測することはできなかった。ほぼ同一の粘度の分子性溶媒(グリセリン/エタノール混合溶媒)に比較して、新規に合成したシリコンイオン液体中での分子拡散は速いことがわかった。しかしながら、シロキサンのみから構成されるシリコンオイル中での分子拡散が最も速かった。従って、今回合成したトリシロキサンを側鎖に持つイオン液体よりも、より長いシロキサンを導入したイオン液体では、より粘度が低下し、分子拡散が速いことが期待される。また、イミダゾリウム骨格だけでなく、アンモニウムやホスホニウム系のイオン液体にシロキサンを導入することを今後試みたいと考えている。

謝辞

今回測定に用いた過渡回折レーザー分光装置の立ち上げには、京都大学の木村桂文准教授に多大なるご指導を頂きました。また、装置の組み立て及びシリコンイオン液体の合成と拡散係数の測定は、当研究室の比江嶋祐介助教、大学院生の尾崎弘晃君および坂井康弘君の協力なくしては実現できませんでした。また、本研究の一部は、文部科学省科学研究費補助金特定領域「イオン液体の科学」による支援を受けました。

参考文献

- 「イオン液体(3)-ナノ・バイオサイエンスへの挑戦」大野弘幸監修,シーエムシー出版(2010)
- <http://ionliq.chem.nagoya-u.ac.jp/> (文部科学省 特定領域研究 イオン液体の科学)
- H. Shirota, J.F. Wishart, E. W. Castner Jr., *J. Phys. Chem. B*, **111**, 4819 (2007)
- 川田敦志, 熊谷逸裕, “アミノシロキサン系イオン液体”, 特開 2008-239514
- Y. Nishiyama, M. Terazima, Y. Kimura, *J. Phys. Chem. B*, **113**, 5188 (2009)
- H. Niedermeyer, M. A. A. Rani, P.D. Lickiss, J. P. Hallett, T. Welton, A. J.P. White, P. A. Hunt, *Physical Chem. Chem. Phys.*, **12**, 2018(2010)
- 寺嶋正秀, 光化学, **20**, 18-25(1995)
- M. Terazima, H. Hirota, *J. Chem. Phys.*, **98**, 6257 (1993)

原田馨先生を偲んで —追悼集—

To the Memory of Prof. Kaoru Harada.

京都大学 化学研究所 生体触媒化学領域 フェロー **松本 和男**
KAZUO MATSUMOTO Ph.D. Fellow
Chemical Division of Molecular Biocatalysts, Institute for Chemical Research, Kyoto University

九州大学 大学院 理学研究院 地球惑星科学部門 教授 **奈良岡 浩**
HIROSHI NARAOKA Professor
Department of Earth and Planetary Sciences, Faculty of Sciences, Kyushu University

京都大学 原子炉実験所 放射線生命科学研究所 教授 **藤井 紀子**
NORIKO FUJII Ph.D. Professor
Radiation Biochemistry and Biological Function, Division of Radiation Life Science Research Reactor Institute, Kyoto University

東レ・ファインケミカル株式会社 **片岡 義晴**
YOSHIHARU KATAOKA
Toray Fine Chemicals Co., Ltd.

1. はじめに

本誌に長年に亘りご執筆いただきました筑波大学名誉教授 原田馨先生は、昨年11月20日にご逝去されました。享年83歳でした。原田先生には、平成5年1月号よりドイツ科学史に関する論文を多数ご寄稿いただきました。特に、本誌がB5版からA4版に装いを新たにされた平成15年1月号より「ドイツの切手に現れた科学者、技術者達」として、毎号きれいな切手の写真とともに科学者、技術者についての論文(1~34)をご寄稿いただきました。

先に、原田先生の訃報と「ドイツの切手に現れた科学者、技術者達」の最終回のご案内を掲載しましたところ、追悼集のご提案をいただきましたので特集として掲載します。



原田馨先生

2. 米国時代の思い出(松本 和男)

私は、1965年の3月に米国マイアミ大学に留学しました。同大学は海洋科学の分野では一流であり、関連して「生命の起源(分子進化、化学進化)」の研究でも有名でした。ロシアの「オパーリン」か、アメリカの「フォックス」かという話や、フォックス教授のノーベル賞の噂も耳にしていました。そのフォックス教授を支えているのが共同研究者の日本人「カオル・ハラダ」であることも、恩師・井上雄三先生(京都大学名誉教授)から聞かされていました。

米国NASAの宇宙科学技術による「アポロ計画」が、我が国でも注目されかけていた時代であっただけに、「生命の起源物質であるアミノ酸」の研究ができることは、私には誇りでした。また、当時、日本人でアメリカの大学の先生になっていることだけでも、若者にとっては憧れでした。それだけに、原田馨先生との出会いには緊張感がありました。

しかしながら、原田先生にお会いして「すぐ安心」しました。さらに、爽やかな笑顔で迎えていただいた奥様から出迎えていただいたフロリダの「グレープフルーツ」の味にも感動し、気が楽になりました。全て、原田先生の人柄によるものでした。

研究室は想像に反し、近代的設備に恵まれたものではなく、これも私の気持ちを楽しんでくれました。しかし、研究室にはいるとすぐに研究テーマ、実験のやり方、進め方のお話がありました。戦場に入った雰囲気であり、身がひきまいった記憶が思い出されます。私より一回り上のご年齢であるので、当時は36~7歳のバリバリの原田先生でした。研究に情熱と使命感を持って取り組まれていることは、原田先生の全身から伝わってきました。研究室の設備や言葉の問題などはリサーチの本質ではなく、知恵と実験・観察

による「新しいことへの挑戦と新規発見」あるのみのお考えがすぐわかりました。

当時、フォックス・ハラダの“プロテノイドミクロスフェア説”に基づく原始細胞の起源・分子進化論は、既に世界的に有名になっていました。その中で、原田先生は、「光学活性の起源」の研究にも目を向けられていました。一つは光学分割であり、もう一つは不斉誘起でした。前者については、既に銅塩によるアミノ酸の光学分割法などを報告されていました。

私に与えられたテーマは後者でした。私は既に企業人(田辺製薬)であることにもご配慮いただき、“光学活性アミノ酸の起源の探求”という大きな枠の研究の中で、「アミノ酸の不斉合成」をテーマとして与えられました。ここでも、「モノマネは良くない」、「流行の研究は良くない」とのお考えをよく聞かされました。「やってみなければわからない」、「小さくても新しい発見を見逃すな」、「実験・観察」の重要性も教わりました。さらに、忙しいほど知恵が働き、新たなアイデアが湧くことも教わりました。

その結果、次々と新規な知見が生まれ、次々と論文に繋がっていきました。それらの論文の多くにトップネームとして「K. MATSUMOTO」をつけていただき、仕事(実験)の達成感と面白さを味わさせていただきました。

研究室を離れると、そこにも原田先生ご夫妻の暖かさがありました。週末にはよく「魚釣り」に誘っていただきました。フロリダ半島は魚には物欠かず、原田先生は「魚釣りの師」でもありました。大・小、沢山釣ったことも忘れられません。

わずか2か年の留学生活でしたが、極めて充実した有意義な日々を送らせていただきました。その後も、研究(仕事)に対する厳しさと情熱の中に、常に暖かい人間味(愛)のあるご指導を賜り、私の人生を常にポジティブな方向にお導きいただきました。恩返しができない前に天国にいかれてしまい残念で堪りません。「原田先生ありがとうございました。」ご冥福を心からお祈り申し上げます。

3. 代表的な研究業績と思い出(奈良岡 浩)

原田馨先生は、「生命の起源」・「化学進化」において数多くの重要なパイオニア研究をされました。先生は化学に時間軸の入った歴史観を導入すべきであると考えられ、「物質の進化」という新概念を早くから示されました。これは現在、世界で進行しているアストロバイオロジー研究を

先駆けるものです。生命にとって必須なアミノ酸の構造を通して、立体化学・不斉の起源についても探求されました。

私は1979年に筑波大学入学以来、先生の授業や研究指導を受け、先生のサイエンスへの情熱・考え方に大きな感銘を受けてきました。先生は『常々、好奇心を持ち、自然界を不思議に思う心を持ちなさい。安易にわかったつもりになるべきではない』、『秀才は次から次へと先を頭で考えてしまい、思わぬ発見を見落とすことになる』と忠告されました。私がサイエンスを続けて来られたのは、先生のお言葉があったからだと思います。当時の研究室は、「宇宙化学研究室」と名付けられていました。隕石の有機物分析、放電やプラズマによる有機反応、アミノ酸や有機酸の重合による高分子有機物合成、錯体や還元による光学分割や不斉発現、生体物質や考古学試料の研究と非常に多岐にわたり、活発で自由な雰囲気の研究室でした。

先生の数多い業績の中で代表的な研究は、タンパク質様物質(プロテノイド)の合成です。アミノ酸は単なる脱水縮合ではほとんどが環状ジペプチドとなりますが、先生は種々のアミノ酸をアスパラギン酸やグルタミン酸などの酸性アミノ酸と共重合させ、分子量約五千のプロテノイド合成に成功しました。アスパラギン酸やグルタミン酸は隕石中でも存在量が多く、放電実験などでも多く生成するアミノ酸です。また、プロテノイドが、細胞様構造(プロテノイドミクロスフェア)を形成することも発見されました。プロテノイドはペプチド結合によって形成され、アミノ酸配列はランダムではないことも明らかにし、後に触媒活性を持つことも証明されました。プロテノイドミクロスフェアは細胞の起源のモデルとして、当時の高校理科の教科書にも載っています。

先生は、アポロ11~17号で採集された月の表層砂のアミノ酸分析もされました。分析時の立ち会い実験における競争の様子を何度か話していただき、分析に用いる水の精製法を競争相手に教えるなど、すごいことだと思いました。月試料のアミノ酸研究は1996年に米国チームによって再度行われ、原田先生のお仕事がパイオニアであると、論文中で賛辞を送られています。

昨年、探査機「はやぶさ」が小惑星「イトカワ」から表面の粒子を持ち帰り、私たちはその微粒子のアミノ酸分析を担当しました。その発端は、原田先生の月のアミノ酸研究です。私たちの分析では、小惑星のアミノ酸に関してまだ決定的なことを言えませんが、40年以上前に月のアミノ酸を発見されたことは、原田先生の素晴らしい実験センスを

示していると改めて思いました。

原田先生は完全なる実験科学者で、『自然界で起こる物事の本質は実験をもって確かめることができる(実証される)』とおっしゃられ、実験を楽しみ、サイエンスを本当に愛しておられました。発想力も非常に豊かで、『他人が「うまくやったな」と思うような研究をやりなさい』とアドバイスしていただきました。また、当時は多くの大学院生が夜中まで実験していましたが、『サイエンスを遂行するためには体力が必要である』と言われ、テニス・ソフトボール・ボーリングなどをよくやりました。先生ご自身にもいつも若々しくご参加いただきました。

先生は実験が上手なことはもちろんのことですが、手先が非常に器用で、手品なども見せてくれました。また、効率を大事にされ、米国時代の実験室では、物を取りに行くときも小走りで時間を節約されたと伺いました。先生は奥様の料理の手際があれば、実験はうまくいくと褒められていました。先生の研究には奥様の大きな支えがあったと思います。先生は執筆活動もはやく、Nature, Science 誌の15編をはじめ300編以上の論文を発表され、Nature誌に論文が2週連続で掲載されたときには本当にうれしかったとお聞きました。また、「化学進化」(共立出版, 1971)、「生命の起源-化学進化からのアプローチ」(東京大学出版会, 1976)、「左と右の世界」(朝倉書店, 1981)、「宇宙における生命-その起源と進化を追って」(講談社, 1984)など、著書18冊も発表されています。

私は、先生には「自分のやりたい実験をしなさい」と好きな研究をさせていただき、博士号取得後も「自分の好きな道に進みなさい」と言っていました。先生にお会いしなければ、サイエンスの楽しみを知ることもなく感謝できません。原田馨先生のご冥福をお祈りするとともに、これからも先生の真理を探究する情熱を心に持って歩んでいくことを誓い、追悼文とさせていただきます。



自画像、テニス仲間募集ポスター、2004年

4. 研究者としての思い(藤井 紀子)

生命の起原と進化の研究で高名な筑波大学名誉教授の原田馨先生は1927年大阪に生まれ、大阪大学理学部化学科、同大学院理学研究科を経て、1956年に渡米されました。フロリダ州立大学海洋研究所、マイアミ大学においてフォックス教授のもとで「プロテノイドミクロスフェア」の研究、アポロが採取した月の石のアミノ酸分析、不斉合成の研究などをされました。その後、1974年に筑波大学化学系に教授として着任され、1991年筑波大学を退官されるまで、光学分割、不斉合成、放電やプラズマによるアミノ酸の前生物的合成など化学進化研究の第一人者として活躍され、多くの学生を指導されました。

私は、東京医科歯科大学大学院医学研究科博士後期課程の最後の年であった1980年12月に、最初は原田研究室の準研究員として、後に原田先生が主催した物質の進化特別プロジェクトの助手として採用され、約10年間ご指導を賜りました。当時、原田研究室では上記に挙げた研究に加えて隕石中の有機物の分析、光学異性体分析、化石試料中の年代測定等、多様な研究が行われていました。原田先生は私が行って来た生化学の研究を基にして、原田研究室で展開できる新しい研究を行って欲しいと願っておられました。私は原田研で行われていた、隕石や化石試料中のD-アミノ酸分析を目の当たりにして衝撃を受けました。私たちの生命世界は、進化の過程でL-アミノ酸片手構造世界を獲得しました。化石試料では、生命活動が終わっているのでD-アミノ酸が徐々に増えていくのです。それなら、これをヒントにラセミ化速度定数が速いアスパラギン酸を指標にすれば、D-アスパラギン酸を生きている老化組織のタンパク質中に検出できるのではないかと考え研究を開始しました。この時、既にアメリカのグループが同様の研究を行っていましたが、私たちはどのタンパク質のどの部位にD-アスパラギン酸が生成し易いか、その機構まで含めて解明することに成功しました。研究の初期には雲を掴むような話で苦労しましたが、分析方法もその都度工夫して効率的に研究を進めることができました。老化タンパク質中のD-アミノ酸の研究は、まさに、生命の起原と進化の研究分野における光学異性体の問題から派生した研究であり、生化学の研究室にだけ身を置いていたら決して拓けなかった分野でした。芽が出るかどうか全く分からない新しい研究を実行

するにあたり、先生は常に暖かく見守って励ましてくださいました。実験科学においては手を動かすことが何よりも大事というのが先生の持論で、既成概念と異なる結果が出たときこそチャンスと思えということを繰り返し言うておられました。そして実験データの蓄積をもって既成概念を破り新しい概念を確立し、新分野を拓くのが最も大事だと言われていました。教科書の解説や人の論文の解説等より、新しい分野を拓くことを大事にしないと良く言われました。

今、私は学生を教える立場にありますが、先生の持論をそのまま受け継いで指導しています。原田先生は化学だけではなく大変幅広い知識をお持ちで研究室の中でも科学史、歴史、文学の話、アメリカに長く滞在された体験から日本の国家のあり方などについても大変示唆に富むお話をよくしてくださいました。原田先生は科学者としてだけではなく、そのお人柄も大変魅力的でした。テニスもお得意で、皆で良く遊びました。筑波大の創成期にはコンビニもなく、奥様の手料理をよくごちそうになりました。奥様の大きな支えがあって先生は研究や科学史に没頭することができたのだと思います。私にとっては出会いから今日まで約30年間、化学だけでなく人生全般にわたってご指導を賜りました。大きな精神的支柱を失い大変残念ですが、先生の教えは多くの原田研出身者の人たちにしっかりと受け継がれていることを感じています。

先生のご冥福を心からお祈りします。

5. 弟子として教えて頂いたこと(片岡 義晴)

原田馨先生のご経歴やご業績は松本先生、奈良岡先生、藤井先生が述べておられます。私は約30余年前の筑波大学時代に先生からご指導を受けた多くのことの中で、現在も学生さんや社会人新人の方に役に立つと思われる人生のヒントの幾つかを述べたいと思います。

5.1 「実験台は広いですよ」

当時は手作り(先生はガラス細工の名手で、コイン手品も上手な方でした)で実験器具を増やすのが基本でした。試料はコンタミによる結果解釈間違いを避けるため、数mgから数十mgを取得して分析することが多かったと記憶しています。ある日、先生から「実験データはこれ一つですか?」と問われ、「しまった」と思いました。翌日は4回生の余った実験装置を借りてデータを2倍にして結果を報告したところ、

「実験台は狭いのですか?」とまたまた厳しい指摘。翌々日に4倍の実験結果を報告した時にこう言われました、「米国では他人と同等では何ら評価されない、2倍働いて同等、4倍の結果を出して初めて認められる。その為の工夫は何でもやったよ」と。現在の実験環境は当時とは雲泥の差がありますが、研究姿勢は今も変わらないと思います。テクノラートとケミスト、自分がどの研究者・技術者を目指すのか、参考になるお言葉です。

5.2 「パイロットは一人、これからが人生のスタートです」

卒業式の後、研究室全員の前で先生は黒板に二人乗り飛行機の絵を描かれ、「訓練生片岡君は前の操縦席、教官の私は後部席。昨日まではこうして飛行訓練し、今日からは君一人で操縦する様に教えてきました」と言われました。余りに簡単で当たり前の話ですが、今思うと卒業生は大学に残るにしろ、教員(筑波大学は旧東京教育大を母体)になるにしろ、そして企業の研究開発又は営業や生産に従事するにしろ、先生からは有機化学という学問を学んだのではなく、「仮説と実証、仮説立案の重要性、実証の為の実験工夫と結果解釈の重要性」を教わったと強く思います。教育の目的は何か、これも今も生きるお言葉です。

5.3 「仕事の時間は自分で造るもの、何時でも何処でも時間はある」

先生が帰国された翌々年の勤労感謝日の朝、先生がいつもの調子で「アイ! ヤッヤッ!」と気合いを入れボンと手をたたきながら、一日のスタートとして実験結果の確認に見えました。先生は研究生時代にK教授から毎朝「etwas neues?」と質問され、常に研究や実験の新発見を学ばれたとのことでした。その朝の言葉は「今日は学生が少ないですが・・・」で、「先生、今日は勤労感謝の日で祝日です。学生は登校しないし、実験も休みです」と答えたところ、「OK! では今日は君たちの実験結果を論文に纏めましょう。静かな一日なので仕事は進むでしょう」と、またあの「アイ! ヤッヤッ!」と気合いをかけてボンと手をたたきながら、実験室を出て行かれました。先生の休日は仕事を休む日ではなく、落ち着いて仕事を進める日でした。研究の最前線では現在も同じかと思います。自分が休めば競争相手が先を越して論文発表する。最先端で競争する厳しさの一端を垣間見た気がしました。

5.4 「本貸す〇〇、本借りる〇〇」

若くして渡米された先生は持参した「アミノ酸及蛋白質(と記憶)」(赤堀四郎編著)について、米国研究者に細か

く聞かれたそうです。その後、その本を基礎にその研究者は似かよった「Amino Acids」(?) という同類成書を出版し、前書きには参考にしたはずのネタ本のことは一言も書かなかったとのことでした。この出来事は当時の日本のアミノ酸研究のレベルの高さが証明された出来事でしたが、原田先生はいろんな意味で大変残念がっておられました。

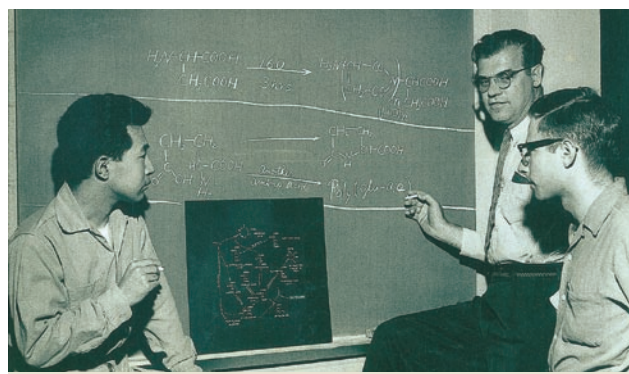
5.5 おわりにあたって

原田馨先生から、私たち卒業生や弟子は多くのことを学びました。筑波大学開学2年目の混沌とした研究環境の中で高い研究レベルを維持し、他者と違う研究分野を選び、セレンディピティーや発明発見の楽しさ、実験のおもしろさ等々をたくさん教えて頂きました。先生は優しさの中に厳しさをもち、思いやりと叱咤激励の中、人生論や教育論めいた話ではなくさりげなく、また自然に多くのことを話され、私たちは教わりました。先生のご恩やお教えに十分に報いる事が出来なかった私は、先生への感謝の気持ちとして、そして人生のバトンタッチとしてこの「原田先生の思い出・教わった人生のヒント」を若い研究者、化学者そして化学産業に

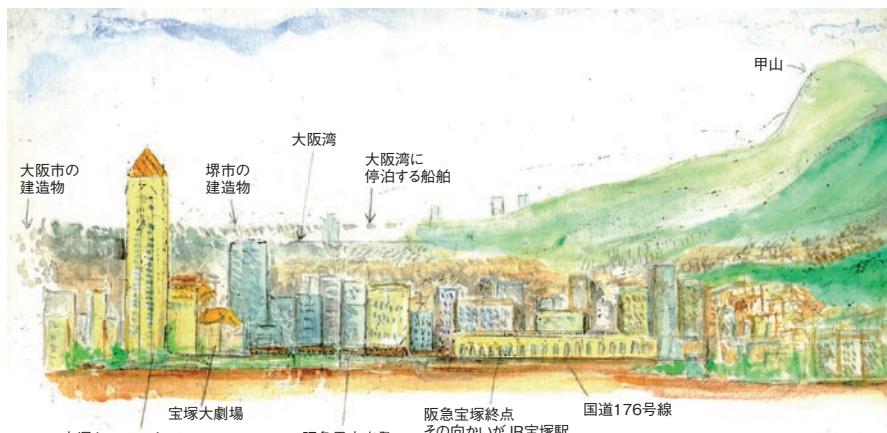
携わる若手の方々にお送りします。「知性というものは、ただ自分だけではなく他の人たちをも自由に伸びやかに豊かにするものだ」(庄司薫)という言葉に接し、米国で大学の研究室を主宰された欧米的合理思想の中で、私たちを日本人の感性で教育して頂いた先生のご冥福をお祈り申し上げます。

原田馨先生、有り難うございました。

* 本稿に掲載の写真等は、原田馨先生の奥様よりお借りしました。



米国時代の原田先生(左)とフォックス教授(右から2人目)、1958年



ご自宅(宝塚)からの風景画(原田先生自筆)



ヴェルツブルクにあるシーボルト博物館の玄関前に立つ原田先生

表紙写真

キツリフネ(黄釣舟) (ツリフネソウ科 ツリフネソウ属)

8月上旬に雨の上高地での撮影です。日本では沖縄を除く全国の低山から少し高い山の湿った半日陰地に、赤いツリフネソウと共に生育するケースが多いようですが、上高地では赤い色は目に留まりませんでした。草丈は40~80cmほど。小さな帆掛舟を逆さにし、釣り下げた様に見えることがこの名前の由来とのことですが、それにしても不思議な花の付き方で、頭巾をかぶった小人が葉裏に釣り下がっているようにも見えます。この花にはクマバチなど大型のハナバチや、ツリアブ類などが好んで集まり、種子が熟すと、ハウセンカなどと同様に弾けて種子を飛び散らす方法で増殖していきます。(写真・文 北原音作)

編 集 後 記

今年は、2005年いらい久しぶりに本来の10月10日が「体育の日」となりました。

東京オリンピックの開会式が行われた10月10日を記念して、1966年から「国民の休日」とされていたのですが、2000年からは連休を増やすとのことで、10月の第2曜日へと変更されてしまいました。

もともと10月10日は、秋の長雨があけた後の関東地方における「晴れの特異日」だったのですが、2005年10月10日は、関東地方では雨だったとのことです。「体育の日」はどうでしょうか。

本誌では、鶴飼先生の「フラットパネルディスプレイ概論(6)」、流石先生・天野先生他の「寒天と電気泳動用アガロースについて」、高橋先生の「ポリシロキサンを側鎖に持つイオン液体中での分子拡散の過渡回折レーザー分光法による測定」ならびに、松本先生・奈良岡先生・藤井先生・片岡先生の「原田馨先生の追悼集」を掲載させていただきました。

次号から、巻末に著者紹介欄を設けるなど、体裁を新たにします。引き続き本誌のご愛読を、お願い申し上げます。



関東化学株式会社

〒103-0022 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
室町東三井ビルディング
電話 (03)6214-1050 FAX (03)3241-1007
インターネットホームページ <http://www.kanto.co.jp>
編集責任者 原田 義美 平成23年10月1日 発行