

平成27年度

北陸地区講演会と研究発表会
要旨集

平成27年11月27日(金)

金沢大学

主催 日本化学会近畿支部

平成27年度北陸地区講演会と研究発表会プログラム

主催：日本化学会近畿支部

共催：金沢大学理工研究域

後援：近畿化学協会

会場：金沢大学角間キャンパス（石川県金沢市角間町）

講演会：自然科学大講義棟 大講義室A・B

研究発表会：自然科学本館エントランスホール

特別講演 13:00-15:00

1：遷移金属触媒による直接的芳香族カップリング

日本化学会近畿支部支部長／大阪大学大学院工学研究科 教授 三浦雅博

2：「日本触媒の研究開発」

日本化学会近畿支部副支部長／株式会社日本触媒 先端材料研究所長 住田康隆

一般ポスター発表 15:30-17:10

発表時間：15:30-16:20（奇数番号），16:20-17:10（偶数番号）

A. 物理化学

A01 分子動力学シミュレーションによる生体膜/水界面の構造と振動スペクトル解析

(富山大院・理工¹，東北大院・理²) ○寺田大地¹，石山達也¹，森田明弘²

A02 デシルジホスホン酸イミダゾリウムのプロトン伝導

(金沢大院・自然科学) ○不破寛規，大橋竜太郎，井田朋智，水野元博

A03 ダブルレーザーパルスを用いたジフェニルジスルフィドの光イオン化

(福井工大院・工) ○中川智仁，竹下達哉，笠羽祐太，原 道寛

A04 マルチレーザーパルスを用いた水溶液中ジアリーエテン誘導体の光制御

(福井工大院・工) ○竹下達哉，笠羽祐太，原 道寛

A05 脂質組成の非対称性を有する荷電脂質二重膜

(北陸先端大院・マテリアル) ○木全 篤，下川直史，高木昌宏

A06 電場下における脂質エマルジョンの融合

(北陸先端大院・マテリアル) ○佐々木秀彰，下川直史，高木昌宏

- A07 グルタミン型界面活性剤とリン脂質ベシクルとの相互作用におけるアミノ酸側鎖の影響
(金沢大院・自然科学) ○北田 悠, 太田明雄, 浅川 毅
- A08 オーラミンとジフェニルアラニン型界面活性剤が形成するファイバー状会合体の調製プロセスの検討
(金沢大・理工, 金沢大院・自然科学) ○塩崎友久, 朴木一世, 太田明雄, 浅川 毅
- A09 リン脂質ベシクルの膜状態に及ぼす緩衝液の効果
(金沢大・理工, 金沢大院・自然科学) ○横山夏月, 佐々木千佳, 太田明雄, 浅川 毅
- A10 セリウムおよびジルコニウムを添加した担持ニッケル触媒によるメタンの二酸化炭素リフォーミング反応
(富山大院・理工) ○玉川 清崇, 大澤 力
- A11 酒石酸修飾ニッケル微粉触媒によるアセト酢酸エステルのエナンチオ面区別水素化
(富山大院・理工) ○若杉 昌弘, 大澤 力
- A12 ヒドラジンを用いたニッケル微粒子の調製と水中硝酸イオンの還元反応への応用
(富山大院・理工) ○大澤 力, 谷川鮎美, 沙魚川香織, 後藤夏美
- A13 スピン成分補正近似を用いた電子伝播関数の最適化
(金沢大・理工, 金沢大院・自然科学) ○Fang-Han Lim, 西田愛美, 堀 優太, 井田朋智, 水野元博
- A14 スピン対称性を考慮したMP2法のスピン基底依存性
(金沢大・理工, 金沢大院・自然科学) ○西田愛美, Fang-Han Lim, 堀 優太, 井田朋智, 水野元博
- A15 水素結合性液晶(6BA)₂-(BPy)_x (0≦x≦0.5)の状態解析
(金沢大・理工, 金沢大院・自然科学) ○多保田 一真, 大橋 竜太郎, 井田 朋智, 水野元博
- A16 気相中で生成したAgナノ粒子の高効率捕集
(富山高専) ○大森一樹, 中田翔子, 迫野奈緒美
- A17 密度汎関数計算を用いた金クラスターへの溶媒効果の検討
(北陸先端大院・マテリアル) ○鈴木聖人, 相原亮一, 谷池俊明
- A18 化学剥離法を用いたグラフェンの高効率調製法の確立
(北陸先端大院・マテリアル) ○池永拓真, 谷池俊明
- A19 シクロデキストリンを用いたベンフルラリンの2光子イオン化
(福井工大・環境情報¹, 福井工院大・工²) ○佐々木美緒¹, 竹下達哉², 笠羽祐太², 原 道寛^{1,2}

- A20 シクロデキストリン共存下ターフェニル誘導体の2光子イオン化
(福井工大院・工) ○笠羽祐太, 竹下達哉, 原 道寛
- A21 CO₂共存下シクロデキストリンを用いたo-ターフェニルの2光子イオン化
(福井工大・環境情報¹, 福井工院大・工²) ○長江理沙¹, 竹下達哉², 笠羽祐太²,
原 道寛^{1,2}
- A22 シクロデキストリン水溶液中のスピロピラン誘導体の2光子イオン化
(福井工大・環境情報¹, 福井工院大・工²) ○矢野 篤¹, 竹下達哉², 笠羽祐太²,
原 道寛^{1,2}
- A23 固体2次元交換NMRを用いた炭素間距離決定
(金沢大院・自然科学) ○瀧澤直樹, 大橋竜太郎, 井田朋智, 水野元博
- A24 シクロデキストリンを用いた直鎖芳香族化合物の2光子イオン化
(福井工大・環境情報¹, 福井工院大・工²) ○武部朋浩¹, 竹下達哉², 笠羽祐太²,
矢野 篤¹, 原 道寛^{1,2}
- A25 Synthesis of functionalized graphene and its application to chemoselective
membrane material
(北陸先端大院・マテリアル) ○Le Hoang Linh, Toshiaki Tniike

B. 構造化学

C. 分析化学

- C01 表層発現酵母を用いた有機リン農薬検出法の構築
(福井高専・環境システム) ○松浦和也, 高山勝己
- C02 デンドリティック分子共存下の液液界面における生体関連物質の会合・反応挙動
(金沢大院・自然科学) ○坂江広基, 永谷広久, 井村久則
- C03 液液界面における疎水性ポルフィリンによる促進プロトン移動反応の分光学的検討
(金沢大院・自然科学) ○遠藤宏樹, 永谷広久, 井村久則
- C04 超分子型固相抽出法による Au(III), Pd(II), Pt(IV)の相互分離
(金沢大院・自然科学¹, 福島大・環放研², GLサイエンス³)
○若林友弥¹, 澤井 光¹, 地井直行¹, I. M. M. Rahman², 古庄義明³, 牧 輝弥¹,
長谷川 浩¹
- C05 偏光変調全内部反射蛍光分光法による液液界面に吸着したアニオン性ポルフィリン
の分光電気化学解析
(金沢大院・自然科学) ○山本 翔, 永谷広久, 井村久則

- C06 トロポロン-二座アミン協同効果系に基づく含浸型液体膜によるランタノイドイオンの輸送
(金沢大院・自然科学) ○佐伯匡哉, 森田耕太郎, 永谷広久, 井村久則
- C07 液液界面におけるフラビン化合物の吸着反応挙動に及ぼす多分岐高分子の効果
(金沢大院・自然科学) ○藤沢政孝, 坂江広基, 永谷広久, 井村久則
- C08 カーボンナノドットの発光特性と液液界面における吸着反応挙動の分光電気化学解析
(金沢大・理工, 金沢大院・自然科学) ○北川雄也, 永谷広久, 家中杏奈, 森田耕太郎, 井村久則
- C09 LC-q-TOF-MSを用いた生分解性金属キレート錯体の分離分析
(金沢大院・自然科学) ○竹村匡史, 工藤寿馬, 澤井光, 牧輝弥, 長谷川 浩
- C10 LC-MS を用いた海洋植物プランクトン膜内在型鉄制限バイオマーカーの分析
(金沢大院・自然科学) ○工藤寿馬, 竹村匡史, 岡田未央, 牧 輝弥, 長谷川 浩
- C11 発酵プロセスの利用による玄米中の含有ビタミンE抽出量の増大
(金沢大院・自然科学) ○杉本春菜, 和田直樹, 松郷誠一
- C12 キレート洗浄における廃棄物中金属成分の化学形態と抽出量の関係
(金沢大院・自然科学¹, 阪市大院・工³) ○澤井 光¹, 地井直行¹, 若林友弥¹, 牧 輝弥¹, 水谷 聡², 長谷川 浩¹
- C13 生分解性キレート剤を用いた汚染土壌中 As の湿式洗浄
(金沢大院・自然科学¹, 西松建設技研²) ○地井直行¹, 若林友弥¹, 澤井光¹, 牧 輝弥¹, 石渡寛之², 長谷川 浩¹
- C14 カフェ酸誘導体のラジカル消去活性と相乗効果
(金沢大院・自然科学) ○西井洸太, 宮路悠輔, 須田光広, 本田光典, 国本浩喜
- C15 金ナノ粒子共存下の液液界面における水溶性ポルフィリンの吸着状態と光電流増幅効果
(金沢大院・自然科学) ○澤田 諭, 永谷広久, 井村久則
- C16 鉄腐植物質コロイドが藻類の生長に与える影響と海水中における安定性評価
(金沢大院・自然科学) ○岡田未央, 綾木さやか, 庄野未来, 牧 輝弥, 三木 理, 長谷川 浩
- C17 ICP-AES のための接地型シールドの最適化に関する検討
(福井工大院・工) ○元山恵介, 三好勝利, 渡邊博之, 原 道寛, 田中智一

- C18 3-メトキシ-2-メチル4-フェニル酪酸の電気泳動移動度に対する種々のシクロデキストリンの効果
(金沢大院・自然科学) ○山田尚希, 永谷広久, 井村久則
- C19 Multilocus sequence typing(MLST)解析を用いた黄砂バイオエアロゾルの系統地理学的分析
(金沢大院・自然科学¹, 金沢大・理工², 金沢大・環日本海域環境研究センター³, 鳥取大・乾燥地研究センター⁴, 鳥取大・医⁵, 中国科学院大気物理研究所⁶, 忠北大学校自然科学大学⁷, 韓国外国語大学校⁸, 滋賀県立大学⁹) ○河合賢人¹, 牧輝弥², 小林史尚², 柿川真紀子², 松木篤³, 黒崎泰典⁴, 篠田雅人⁴, 大西一成⁵, 陳彬⁶, 石廣玉⁶, 金亮勲⁷, 洪天祥⁸, 岩坂泰信⁹

D. 無機化学

- D01 希土類含有ポリオキソバナデートの触媒特性
(金沢大・理工, 金沢大院・自然科学) ○山本 近来, 菊川 雄司, 林 宜仁
- D02 陰イオンを包接したポリオキソバナデートの酸化反応特性
(金沢大・理工, 金沢大院・自然科学) ○坂本祐依, 菊川雄司, 林 宜仁
- D03 有機溶媒中での塩化タングステートモノマーのオリゴマー化
(金沢大・理工, 金沢大院・自然科学) ○小野本泰介, 菊川雄司, 林 宜仁
- D04 化学剥離法を用いたTiO₂/グラフェンナノコンポジットの調製と光触媒への応用
(北陸先端大院・マテリアル) ○加藤幸一郎, 池永拓真, 谷池俊明
- D05 三座型NADモデル配位子を有する亜鉛錯体の合成と性質
(富山大・理, 富山大院・理工) ○手塚陽介, 柘植清志, 大津英揮
- D06 酸素活性種を含む二核銅およびニッケル錯体の酸化反応性
(金沢大院・自然科学) ○小倉久司, 山下麻衣子, 古館英樹, 藤波修平, 秋根茂久, 酒田陽子, 鈴木正樹
- D07 塩化物イオンを含む二核鉄(III) ペルオキソ錯体の酸化反応性
(金沢大院・自然科学) ○関野実緒, 梶川華子, 古館英樹, 藤波修平, 秋根茂久, 酒田陽子, 野村高志, 小倉尚志, 鈴木正樹
- D08 カルボン酸イオン架橋を含む二核鉄ペルオキソ錯体の酸化反応性
(金沢大・理工, 金沢大院・自然科学) ○東條莉奈, 石黒智子, 古館英樹, 藤波修平, 秋根茂久, 酒田陽子, 野村高志, 小倉尚志, 鈴木正樹

- D09 クロムめっきによる炭素繊維強化金属(CFRM)複合体の特性への影響
(福井大院・工) ○近藤克紀, 大神直也, 金 在虎, 米沢 晋, 高島正之
- D10 様々なガラス材料への金属めっき膜の形成と表面フッ素化による影響
(福井大院・工) ○齊藤和也, 大神直也, 鰐淵秀久, 金 在虎, 米沢 晋, 高島正之
- D11 表面フッ素処理によるセラミックス材料の焼結特性への影響とその評価
(福井大院・工) ○島村隼人, 鴻野美和, 金 在虎, 米沢 晋, 高島正之
- D12 フッ素ガスを用いたSiCの表面改質とめっき膜との密着性に関する研究
(福井大院・工) ○高木雄太, 西村文弘, 大神直也, 金 在虎, 米沢 晋, 高島正之
- D13 表面フッ素処理による炭素ナノ粒子の表面特性への影響とその評価
(福井大院・工) ○細川順平, 前川 薫, 金 在虎, 米沢 晋, 高島正之
- D14 チタン含有溶液を用いたSiO₂粒子表面上への可視光反応型TiO₂の形成とその評価
(福井大院・工) ○三宅光一, 木村 隆志, 金 在虎, 米沢 晋, 高島正之
- D15 表面フッ素処理をした正極活物質粒子内の組織観察とその電極特性評価
(福井大院・工) ○山崎孝也, 山田駿介, 出蔵恵二, 金 在虎, 米沢 晋, 高島正之
- D16 表面フッ素処理が及ぼす炭素繊維強化プラスチック複合体の機械的強度への影響
(福井大院・工) ○山本高敬, 飯塚勇輝, 金 在虎, 米沢 晋, 高島正之
- D17 チタン含有溶液を用いたチタン酸カルシウムの作製とその特性評価
(福井大院・工) ○横井孔貴, 前川 薫, 金 在虎, 米沢 晋, 高島正之
- D18 キサンテン骨格をもつ新規環状配位子の合成と錯形成
(金沢大・理工, 金沢大院・自然科学) ○中野雅人, 酒田陽子, 秋根茂久
- D19 環状二核Co(III)メタロホストの軸配位子交換を利用した新規機能性ホストの開拓
(金沢大院・自然科学) ○岡田征大, 村田千穂, 酒田陽子, 秋根茂久
- D20 24-crown-8骨格を有する新規環状二核ニッケル(II)メタロホストのゲスト認識
(金沢大院・自然科学) ○小林聖弥, 酒田陽子, 秋根茂久
- D21 Nanofabrication of Porphyrin-based Metal-Organic Frameworks (MOFs) thin film
on solid surface
(School of Materials Science, Japan Advanced Institute of Science and Technology¹,
Graduate school of Engineering, Nagoya University², Nagoya University Venture Business
Laboratory³) ○Salinthip Laokroekkiat¹, Mitsuo Hara², Shusaku Nagano³, Yuki Nagao¹.

- D22 Fabrication of Covalent-Based Co(II)TAPP Nanostructure by Using Solution-Based Layer-by-layer Technique for ORR Electrocatalyst
(School of Materials Science, Japan Advanced Institute of Science and Technology¹, Graduate school of Engineering, Nagoya University²) ○S M Nizam Uddin¹, Banjongsak Lamlua¹, Takahiro Ohyama¹, Salinthip Laokroekkit¹, Shusaku Nagano², Yuki Nagao¹.

E. 電気化学

- E01 溶液塗布法による有機無機ペロブスカイト薄膜の作製および物性評価
(金沢大・理工, 金沢大院・自然科学) ○大前直也, 久住拓司, 桑原貴之, 當摩哲也, 山口孝浩, 高橋光信
- E02 酸化亜鉛/アミンナノ複合材料を電子捕集層に用いた逆型有機薄膜太陽電池の開発
(金沢大・理工, 金沢大院・自然科学) ○中社彩香, 久住拓司, 桑原貴之, 當摩哲也, 山口孝浩, 高橋光信
- E03 酸化イリジウム電極を用いた電気化学的な水の酸化に及ぼす塩化物イオンとリン酸イオンの混合添加による相乗効果
(金沢大・理工, 金沢大院・自然科学) ○松本莉果子, 稲葉洋介, 中村謙太, 桑原貴之, 山口孝浩, 高橋光信
- E04 ニッケル/単層カーボンナノチューブ複合めっき膜の電界放出特性へのエラストマー処理の検討
(信州大院・理工) ○辻合広樹, 新井 進
- E05 TiO₂ナノチューブの金属ナノ粒子修飾及び複合電極の光電気化学的特性評価
(北陸先端大院・マテリアル) ○梅原悠平, Raman Vedarajan, 松見紀佳
- E06 Evaluation of LCST Behavior of Various Ionic Liquids by Impedance Spectroscopy
(北陸先端大院・マテリアル, トヨタ自動車) ○Prachi Prateeti, Raman Vedarajan, 渡辺真祈, 石切山守, 松見紀佳
- E07 Organoboron Molten Salt Bearing FSI Anion
(北陸先端大院・マテリアル) ○Jyoti Dhankar, Raman Vedarajan, 松見紀佳
- E08 Lithium Ion Conductive Behavior of MOF/Ionic Liquid Matrices
(北陸先端大院・マテリアル) ○Ankit Singh, Raman Vedarajan, 松見紀佳
- E09 銅/単層カーボンナノチューブ複合めっきの微細構造解析
(信州大院・理工¹, 信州大・工², 日本ゼオン³, 信大・カーボン研⁴) ○桐畑恭平¹, 新井 進², 上島 貢³, 廣田光仁³, 藤森 洋⁴, 植田美代加⁴

- E10 光ファイバーを用いた分光電気化学センサの高性能化
(富山大院・理工) ○山本高一路, 織井達也, 岡崎琢也, 波多宣子, 田口茂, 倉光英樹
- E11 p, n-両ドープ可能なポリフェニルチオフェンの電気化学的失活を抑制するための
電解重合法
(金沢大・理工) ○川端 健, 金谷 崇, 山口孝浩, 本田光典, 桑原貴之,
高橋光信
- E12 長期安定な酸素還元触媒を目指した熱処理鉄ポルフィリンスルホン酸に対する
過酸化水素の影響
(金沢大・理工) ○三ツ井涼太, 塚田治樹, 山口孝浩, 桑原貴之, 高橋光信
- E13 バリウムイオンの添加による鉄ポルフィリンスルホン酸ダイマー構造の制御と
その酸素還元能の長期安定性
(金沢大・理工) ○佐藤芳気, 塚田治樹, 山口孝浩, 桑原貴之, 高橋光信

F. 有機化学

- F01 外部配位サイトを有するフタロシアニンの水溶化および金属配位特性
(福井高専・環境システム) ○北代彩椰, 内藤篤哉, 松井栄樹
- F02 色素骨格を含む高分子化合物の合成
(福井高専・環境システム) ○内田敦之, 吉田竜二, 松井栄樹
- F03 電子吸引力スルホン側鎖を有するフタロシアニン化合物の合成
(福井高専・環境システム) ○内藤篤哉, 北代彩椰, 松井栄樹
- F04 機能性セルに応用可能な高分子ゲルの合成
(福井高専・環境システム) ○吉田竜二, 内田敦之, 松井栄樹
- F05 Au(I)触媒を用いた中員環エーテルの環化反応
(富山大院・理工) 横山 初, ○松尾 愛, 宮澤眞宏, 平井美朗
- F06 アザ糖型有機触媒の開発と環化反応の選択性
(富山大院・理工) 横山 初, ○井波真輝人, 宮澤眞宏, 平井美朗
- F07 ダイオキシン処理を目指したクロロフェノール類の電解脱塩素化反応
(富山高専) ○雨宮加奈, 竹田幸恵, 川淵浩之
- F08 アリルアルコールへのテトラヒドロフラン類の位置選択的光付加反応
(金沢大院・自然科学) ○渡邊康貴, 坂井飛大, 千木昌人, 前多 肇,
添田貴宏, 宇梶 裕

- F09 多点認識型 NHC 配位子を用いたN-スルホニルイミンへの触媒的不斉アルキル化反応
(金沢大院・自然科学) ○石坂智洋, 添田貴宏, 宇梶 裕
- F10 ホスフィン酸を活性化剤とした新規Ugi型反応の開発
(金沢大院・自然科学) ○高下 卓, 添田貴宏, 宇梶 裕
- F11 Enantioselective 1,3-Dipolar Cycloaddition of Azomethine Imines Utilizing Tartaric Acid Ester as a Chiral Auxiliary
(金沢大院・自然科学) ○Tong Thi Minh Thu, Takahiro Soeta, Yutaka Ukaji
- F12 イソシアニドを用いた[4+1]付加環化反応の開発：
ベンゾチオフェン誘導体の高効率的合成
(金沢大院・自然科学) ○下矢沙央里, 奥野 巧, 添田貴宏, 宇梶 裕
- F13 セレノアルデヒドの環化付加反応を利用する6員環セレノ糖誘導体への新規な合成アプローチ
(金沢大院・自然科学) ○里見大地, 前多 肇, 千木昌人
- F14 トリス(4-アジド-2,6-ジメチルフェニル)ボランを基盤とした拡張 π 共役系トリアリールボランの合成
(富山大院・理工, 富山大・理) ○小西翔太, 堀江実季, 吉野惇郎, 林 直人, 樋口弘行
- F15 非カルボキシ基色素化合物を用いた色素増感太陽電池の作製と特性評価
(福井工大・環境情報¹, 福井工院大・工²) ○堂下裕貴¹, 竹下達哉², 梅田孝男¹, 原 道寛^{1,2}
- F16 スピロピラン誘導体を用いた色素増感太陽電池の作製および特性評価
(福井工大・環境情報¹, 福井工院大・工²) ○林 正貴¹, 竹下達哉², 梅田孝男¹, 原 道寛^{1,2}
- F17 固体塩基触媒を用いた4-ヘキセン-3-オンとニトロメタンとのマイケル付加反応
(富山高専) ○岩崎雄也, 安田賢生
- F18 クロロベンゼン類のトランス塩素化反応に関する研究
(富山高専) ○村上景子, 安田賢生
- F19 フローマイクロリアクターを用いた2,2'-ビチオフェンのモノブロモ化反応
(福井工大・環境情報) ○市川幸歩, 鷺見篤徳, 重田真希, 中山いづみ, 蔵田浩之
- F20 フローマイクロリアクターを用いたトリ(2-チエニル)メタンのモノブロモ化反応
(福井工大・環境情報) ○角南恭平, 林寛智, 副田智華, 山田真路, 蔵田浩之

- F21 アントラセンおよびナフタレンを有する新規Schiff塩基型 π 電子系の合成と構造
(福井工大・環境情報) ○村端 奨, 吉江いづみ, 上田 亮, 辰巳浩規, 蔵田浩之
- F22 シアノスチルベン構造を有する新規 π 電子系の合成と構造
(福井工大・環境情報) ○十河康平, 蔵田浩之
- F23 ピレンをコアとする dendritic 分子の合成とその蛍光特性
(金沢大院・自然科学) ○高山奈菜, 前多 肇, 千木昌人
- F24 P=SeあるいはP=S基を含むキラルな二座配位子の合成
(金沢大院・自然科学) ○小山健司, 前多 肇, 千木昌人
- F25 N-置換-1,3-ジアリールイソベンゾフラン-5,6-ジカルボキシイミドの合成と
ナフタレン-2,3:6,7-ジイミド類への誘導
(信州大院・理工, 富山大院・理工) ○下笹春輝, 小林直生, 小田晃規, 宮武滝太
- F26 フェニル置換ナフタレン-2,3-イミド類の合成と蛍光特性
(信州大院・理工, 富山大院・理工) ○小林直生, 柳澤達也, 小田晃規, 宮武滝太
- F27 アントラセンを2つ含む拡張 π 電子系ポルフィリン誘導体の合成研究
(富山大・理, 富山大院・生命融合, 富山大院・理工) ○高橋信智, 建部秀斗,
吉野惇郎, 林直人, 樋口弘行
- F28 フルオラスなシリル基をもつチオフェン類の合成とその利用
(金沢大院・自然科学) ○林 知宏, 松田 航, 本田光典, 国本浩喜, 千木昌人
- F29 フルオラスなイオン液体の創製
(金沢大院・自然科学) ○岩本貴大, 大野木 卓, 芦澤昂平, 本田光典, 国本浩喜
- F30 *anti*-ジヒドロキシアシルシランを用いた1,2,3-トリオール誘導体の立体選択的合成
(金沢大院・自然科学) ○鷲見茂樹, 沼田 翔, 本田光典, 国本浩喜, 千木昌人
- F31 バイオマス材料を用いた色素増感太陽電池の作製と評価
(福井工大・環境情報¹, 福井工院大・工²) ○塚本莉子¹, 竹下達哉², 梅田孝男¹,
原 道寛^{1,2}
- F32 シクロデキストリン層を用いたフレキシブル型色素増感太陽電池の作製および評価
(福井工大・環境情報¹, 福井工院大・工²) ○福嶋悠斗¹, 竹下達哉², 梅田孝男¹,
原 道寛^{1,2}
- F33 パラジウム触媒を用いた 3-トリブチルスタニルアリアルアセテート, アルデヒド
および有機ホウ素反応剤による三成分連結反応
(富山大院・理工) 堀野良和, ○菅田美樹, 阿部仁

- F34 3- (トリブチルスタニル) プロパルギルアセテート, アルデヒド, および有機ホウ素反応剤による多成分連結反応
(富山大院・理工) 堀野良和, ○四十物中, 阿部仁
- F35 ジフロアントラキノジメタンの多形結晶における凝集誘起発光
(富山大院・理工) ○岡本直樹, 林 直人, 吉野惇郎, 樋口弘行
- F36 エチレングリコール鎖を有するシクロデキストリン誘導体の合成と包接挙動
(金沢大院・自然科学) ○齋藤諒介, 山岸忠明, 生越友樹

G. 高分子化学

- G01 リグニン及びグリセリンを原料とするエステル系エポキシ樹脂硬化物の合成と熱的性質
(福井工大院・工) ○増田真洋, 廣瀬重雄
- G02 リグニン及び脂環式不飽和化合物を原料とするエステル系エポキシ樹脂硬化物の合成と熱的性質
(福井工大・工) ○志水 誠, 在籐公美, 廣瀬重雄
- G03 リグニン関連型フェノール誘導体を硬化剤とするエポキシ樹脂硬化物の合成と熱的性質
(福井工大・工) ○湯浅飛鳥, 佐々木正直, 廣瀬重雄
- G04 アセチル化リグニンの調製及びこれを硬化剤とするエポキシ樹脂硬化物の合成と熱的性質
(福井工大・工) ○小島和樹, 野坂佳秀, 廣瀬重雄
- G05 NMR を用いたエリ蚕液状絹の立体構造解析
(福井大・テニユア¹, 農工大院・工², 生物研³, 京都工繊大⁴) ○鈴木 悠¹, 河西秀和², 山崎俊正³, 青木昭宏², 齊藤 準⁴, 朝倉哲郎²
- G06 医用材料におけるポリマー官能基の運動性と血液適合性の関係について
(東海大院・工) ○樹下拓也, 八幡千枝, 望月明
- G07 ポリイミド系高分子電解質の特徴を活かした高性能ナノファイバーの創製
(福井大院・工¹, 若狭エネ研²) ○池内拓海¹, 庄司英一¹, 畑下昌範²
- G08 ポリイミド系高分子電解質の特徴を活かした機能性導電性ナノファイバーの創製
(福井大院・工¹, 若狭エネ研²) ○波多野光顕¹, 庄司英一¹, 畑下昌範²
- G09 固体NMRによるポリ (アリルアミン) /ポリ (アクリル酸) 複合体の構造解析
(福井大院・工) 両角悠作, ○臼木悠貴, 前田史郎

- G10 可逆的なイオン結合によるポリ(ジフェニルアセチレン)誘導体のらせん構造の制御
(金沢大院・自然科学) ○栗原佑記, 廣瀬大祐, 井改知幸, 加納重義, 前田勝浩
- G11 様々な側鎖を有するアミノ酸由来ポリイソシアニド誘導体の合成と
そのキロプティカル特性
(金沢大院・自然科学) ○和田侑也, 高木遊学, 井改知幸, 前田勝浩, 加納重義
- G12 らせん構造を記憶として保持したポリ(ジフェニルアセチレン)誘導体との
高分子反応を利用したアミンのキラル識別
(金沢大院・自然科学) ○山中健太郎, 前田勝浩, 井改知幸, 加納重義
- G13 単糖連結型ビフェニルユニットを含有する新規 π 共役高分子の合成と
円偏光発光材料への応用
(金沢大院・自然科学) ○清水 祥, 工藤知哉, 井改知幸, 前田勝浩, 加納重義
- G14 ポリ(ビフェニルイルアセチレン)誘導体を用いたキラル炭化水素の
キラリティーセンシング
(金沢大院・自然科学¹, 名大院・工²) ○大越なつき¹, 下村昂平¹, 前田勝浩¹,
井改知幸¹, 加納重義¹, 八島栄次²
- G15 Pillar[6]arene 誘導体を基にした超分子形成と分子センサーへの応用
(金沢大院・自然科学) ○丸山圭佑, 生越友樹, 山岸忠明
- G16 キラル側鎖を有した液体 Pillar[5]arene を基とする超分子形成
(金沢大院・自然科学) ○田村裕子, 生越友樹, 山岸忠明

H. 生物化学

- H01 RNA を素材とした c-di-GMP 蛍光センサー：
性能最適化とリボスイッチ機能解析への利用
(富山大院・理工) ○犬塚早紀, 松村茂祥, 井川善也
- H02 スプライシング・リボザイムを基盤としたシグナル増幅型 RNA デバイスの構築
(富山大院・理工) ○清岡隆司, 松村茂祥, 井川善也
- H03 種々の界面活性剤による膜ダイナミクスと作用機構の解析
(北陸先端大院・マテリアル) ○下川真司, 下川直史, 辻野義雄, 高木昌宏
- H04 T 細胞の脂質ラフトと細胞骨格に温度が与える影響
(北陸先端大院・マテリアル) ○大久保由布, 藪内里実, 星野邦秀, 辻野義雄,
下川直史, 高木昌宏

- H05 キナゾリノン誘導体の生物活性
(富山高専) ○萩中和斗, 後藤道理, 水上民夫, 戸出久栄, 川崎正志, 尾山公一
- H06 細胞環境を考慮したリポソームの構築と膜電位
(北陸先端大院・マテリアル) ○森 昌平, 高木昌宏
- H07 代謝物応答型・自己切断リボザイムのモジュール工学的解析
(富山大院・理工) ○内藤 卓人・井川 善也・松村 茂祥
- H08 GCGA ループを認識する新規な RNA モチーフ :
リボザイム活性を指標とした機能評価
(富山大院・理工) ○前島昂弥, 松村茂祥, 井川善也
- H09 RNA ナノ構造体の構築を目指した RNaseP リボザイムのモジュール分割と再構成
(富山大院・理工) ○萩原 恵, 松村茂祥, 井川善也
- H10 新規高速 DNA 光架橋分子の合成と反応解析
(北陸先端大院・マテリアル) ○望月卓海, 坂本 隆, 藤本健造
- H11 Site-directed mutagenesis using 3-cyanovinylcarbazole modified oligodeoxyribonucleotide based photochemical DNA editing
(北陸先端大院・マテリアル) ○Sethi Siddhant, Sakamoto Takashi, Fujimoto Kenzo
- H12 各種フッ素系界面活性剤による酵母呼吸鎖複合体の抽出効率の向上
(金沢大院・自然科学) ○榊原香奈, 和田直樹, 松郷誠一
- H13 RNA スプライシング活性の蛍光モニタリング :
システムの開発と相互作用解析への適用
(富山大・理, 富山大院・理工) ○古川愛梨, 松村茂祥, 井川善也
- H14 3-シアノビニルカルバゾールを含む光架橋性人工核酸をプローブに用いた
新規FISH法の開発
(北陸先端大院・マテリアル) ○豊里 慧, 坂本 隆, 藤本健造
- H15 シアノビニルカルバゾールを用いた光可逆的 DNA 架橋反応の開発
(北陸先端大院・マテリアル) ○川端勇人, 中村重孝, 藤本健造
- H16 フッ素修飾ビスベンズイミド誘導体を用いたDNA構造解析
(北陸先端大院・マテリアル) ○長谷川大策, 坂本 隆, 藤本健造
- H17 光応答性人工核酸を用いた核酸類光連結反応に及ぼす反応部位周辺環境の影響
(北陸先端大院・マテリアル) ○原田奈実, 坂本 隆, 藤本健造
- H18 ビリルビンオキシダーゼのタイプ I 銅部位に隣接する Trp396 の役割
(金沢大院・自然科学) ○奥田葉子, 片岡邦重, 櫻井 武

- H19 グループIリボザイムの集積制御によるRNA正多角形の選択的形成とAFM観察
(富山大・理¹, 富山大院・理工², 京大・iCeMS³, 京大院・理⁴) ○大井宏紀¹,
藤田大介¹, 鈴木勇輝^{3,4}, 杉山 弘^{3,4}, 遠藤政幸^{3,4}, 松村茂祥², 井川善也²
- H20 脱窒菌 *Pseudomonas stutzeri* 由来のピリン様タンパク質のフラボノール酸化活性
(金沢大院・自然科学) ○前田空人, Talitha Widiatningrum, 片岡邦重, 櫻井 武
- H21 一価銅オキシダーゼ CueO のタイプ I 銅配位環境と酵素活性の相関
(金沢大院・自然科学) ○松田奈々, 片岡邦重, 櫻井 武
- H22 嫌気性細菌 *Clostridium beijerinckii* 由来の金属オキシダーゼの大腸菌を宿主とする
異種発現
(金沢大院・自然科学) ○江村紗也香, 原 唯歩, 片岡邦重, 櫻井 武

I. 化学工業

- I01 海水淡水化に関するRO膜評価システムの開発
(北陸先端大院・マテリアル) ○関屋有希, Trinh Xuan Dai, 谷池俊明

J. その他

- J01 211Rn/211At ジェネレータの原型としてのシリンジ密封抽出系の構築
(金沢大・理工¹, 金沢大院・自然科学², 原子力機構³, 金沢大・医薬保健⁴)
村上拳冬¹, ○大江崇太¹, 谷口拓海², 橋本和幸³, 牧井宏之³, 西中一朗³,
鷺山幸信⁴, 横山明彦²
- J02 イオン液体によるバガスの酵素糖化前処理条件の最適化
(福井工専・環境システム¹, 金沢大院・自然科学²) ○川島尚大¹, 高山勝己¹,
高橋憲司²
- J03 リン酸塩共沈前濃縮と DGA レジン化学分離を用いた Y-90 の定量による
海水中 Sr-90 の迅速定量法
(金沢大院・自然科学¹, 金沢大・学際セ²) ○酒井浩章¹, 上杉正樹², 横山明彦¹
- J04 ジャトロファ油の脱ガムにおけるホルボールエステルの挙動
(金沢工大・応用化学) ○富樫良知, 土佐光司
- J05 多孔質ジビニルベンゼンポリマーの合成と Pt 担持触媒の水素酸化活性
(富山大・水素研セ¹, 名大院・工², 核融合研³) ○田口 明¹, 長岐友介¹, 米山優紀¹,
杉山貴彦², 田中将裕³
- J06 アカカビおよびクロカビの塩素による殺菌
(金沢工大・バイオ化学) ○齊藤瑛美里, 土佐光司

- J07 富山における大気中ホルムアルデヒド濃度の日変化とその要因
(富山大院・理工) ○柴田歩実, 藤成広明, 松本沙矢香, 波多宣子, 倉光英樹, 田口 茂
- J08 富山湾における有機汚濁の季節変動を栄養塩と懸濁物質から探る
(富山大院・理工¹, 富山大環安推ゼ², 富山高専³) ○長田幸子¹, 五嶋菜月¹, NOOR Syeda Mushahida-AI¹, 倉光英樹¹, 田口 茂¹, 波多宣子¹, 宮武滝太², 千葉 元³
- J09 火災による加熱が褐色森林土壌の腐植物質に与える影響
(富山大院・理工) ○大楠克也, 吉田博紀, 佐澤和人, 波多宣子, 田口 茂, 倉光英樹
- J10 核合成に関わる $^{142}\text{Nd}(p,\gamma)^{143}\text{Pm}$ 反応と $^{143}\text{Nd}(p,n)^{143}\text{Pm}$ 反応の断面積測定
-p核 ^{144}Sm の同位体組成解明を目指して-
(金沢大院・自然科学) ○林 和憲, 上野慎吾, 木下哲一, 高橋成人, 横山明彦
- J11 メスバウアー分光法による普通コンドライト隕石Saratovに含まれる
Fe含有鉱物組成の研究
(金沢大院・自然科学) ○中川真結, 加納康大, 海老原充, 佐藤 涉
- J12 短寿命プローブ核 $^{19}\text{F}(\leftarrow^{19}\text{O})$ の電気四重極モーメント測定に向けた
オンライン γ 線摂動角相関測定システムの改良
(金沢大院・自然科学) ○藤澤照功, 島田昌英, 竹中聡汰, 三原基嗣, 佐藤涉

謝辞：金沢大学超然プロジェクト

「超分子による革新的マテリアル開発の拠点形成」

金沢大学先魁プロジェクト

「ハイブリット分子技術による物質創成」

金沢大学先魁プロジェクト

「先端計測化学により「環境と健康」を解明・改善する

異分野融合教育研究拠点の創成-グリーンメディシナルイノベーションの推進-

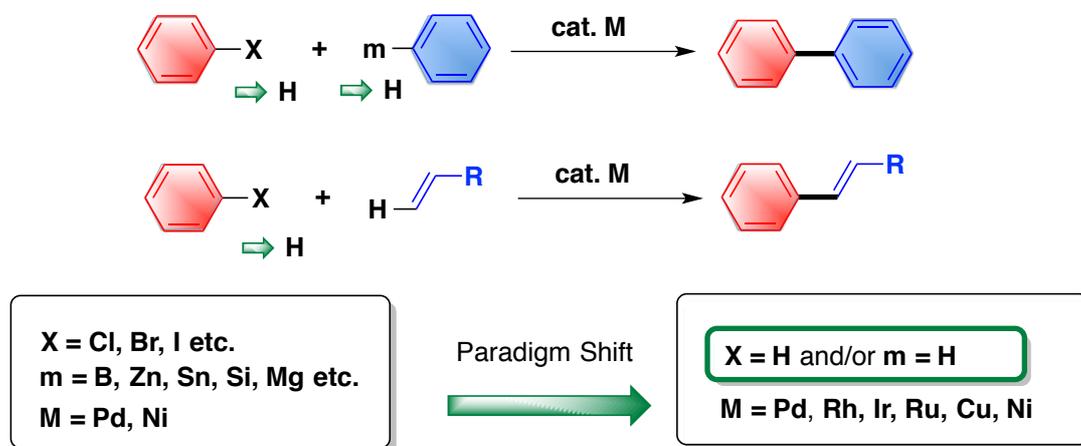


<特別講演>

遷移金属触媒による直接的芳香族カップリング

(阪大院工) ○三浦雅博

医薬品や有機電子材料をはじめとする様々な有機精密化学品の合成と関連して、芳香族化合物の高効率かつ選択的な誘導体化学手法の開発は、近年ますます重要な研究課題となっている。周知のように、ビアリール骨格やフェニレンビレン骨格などの有機π電子共役系の極めて有用な構築法として、パラジウム触媒クロスカップリングが現在多用されている。一方で従来法は、化学量論的ハロゲン化や金属化を含む反応基質の事前活性化が必須であり、それに伴う反応ステップ数の増加や廃棄物となる副生物の生成といった問題点を内包している。このような背景のもと、炭素—水素結合を触媒的に活性化し直接的にクロスカップリングを行う方法が、新しい効率的な次世代型分子変換法として注目を集め、国内外を問わず近年活発に研究が行われてきた（下図参照）。我々のグループでも、新しい環境調和型反応の開発を目標に、炭素—水素結合直接変換によって、通常の方法では多段階を要する、あるいは合成困難な複雑な構造をもつ分子群を、入手容易な出発物質から短工程で効率よく合成する新しい手法の実現に重点を置いて研究を進めてきた。特に、配向基・脱離基制御ならびに酸化変換を含む手法を用いて、直接的に炭素—炭素結合を構築する反応を開発してきた¹。本講演では、我々の最近の取り組みについて紹介する。



1. M. Miura, T. Satoh, K. Hirano, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2014**, 87, 751-764 (open access).

Direct Aromatic Coupling Reactions by Transition Metal Catalysis

Masahiro Miura

Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Suita, Osaka 565-0871, Japan

Tel: 06-6879-7360, Fax: 06-6879-7362, e-mail: miura@chem.eng.osaka-u.ac.jp

日本触媒の研究開発

((株)日本触媒 先端材料研究所) ○住田康隆

日本触媒は1941年の創業以来、自社開発の触媒技術を核に事業を拡大してきました。酸化エチレンやアクリル酸、自動車用・工業用触媒などを世の中に送り出し、現在では紙おむつに使用される高吸水性樹脂で世界1位のシェアを誇っています。日本触媒は「テクノロジー（技術）」を通じて「アメニティ（豊かさ）」を提供する、という企業理念「TechnoAmenity」のもと、グローバルに活動する化学会社です。

【EO事業】

1959年、日本初の国産技術で企業化した酸化エチレン(EO)は、当社の主力製品のひとつです。さらに、2010年、生産体制を強化し、現在国内最大級の生産能力を誇っています。酸化エチレン事業では、酸化エチレンを原料として、洗剤やポリエステル繊維など身近なものに使われるエチレングリコール、エタノールアミンなどの誘導品を製造しています。

【アクリル事業】

アクリル酸は、紙おむつなどに使われる高吸水性樹脂とともに日本触媒のコア事業であり、世界トップクラスの生産能力を誇っています。アクリル酸の誘導品には、高吸水性樹脂のほか塗料や接着剤などに使われるアクリル酸エステルなどがあります。

【吸水性樹脂事業】

高吸水性樹脂は、アクリル酸とともに日本触媒のコア事業であり、世界トップクラスの生産能力を誇っています。製品開発力、革新的な製造プロセスそして自社原料などの強みを活かし、日本触媒の高吸水性樹脂は世界一位のシェアを誇ります。

【機能性化学品事業】

機能性化学品事業は、アクリル酸や酸化エチレンなど、日本触媒を代表する製品を原料として様々な機能をつけ加えることにより、独自の製品を世界中に供給しています。また、日本触媒が培ってきた独自の技術を、電子情報材料をはじめとする幅広い用途分野に展開しています。

【新エネルギー・触媒事業】

独自の触媒技術を活かした自動車排ガス処理触媒をきっかけに、ダイオキシン類分解除去、排水処理など、環境浄化に貢献する製品をお届けしています。さらに、環境保全に貢献する新エネルギー分野に注力。燃料電池の心臓部材であるジルコニアシートを開発し、新たなコア事業化をめざしています。

Research & Development in Nippon Shokubai

Yasutaka Sumida

Advanced Materials Research Center, NIPPON SHOKUBAI CO, LTD. 564-8512, Japan

Tel: 06-6317-2252, Fax: 06-6317-2992

<一般ポスタ一発表>

(富山大院理工¹, 東北大院理²) ○寺田大地¹, 石山達也¹, 森田明弘²

1. 諸言

生体膜や膜タンパク質の機能は細胞の外界を仕切る役割だけでなく、イオンや溶質分子の物質移動を行う反応場としての役割も果たしている。生体膜に接する水構造の解明は、これらの機能や現象を理解する上で重要である。一般に、分子数層程度の不均質環境にある界面での分子構造を調べる方法は限られる。近年、水界面での分子配向や水素結合構造を調べる方法として、ヘテロダイナミック振動和周波発生(HD-VSFG)分光法が注目されている。HD-VSFG 分光法で観測される2次の非線形感受率 $\chi^{(2)}$ の虚部の符号は界面に対する分子の方向を反映する。例えば、気/水界面において $\text{Im}\chi^{(2)} > 0$ ($\text{Im}\chi^{(2)} < 0$) のとき、水分子は H 原子を平均的に気相側(水相側)に向けた配向をとることを示している。Mondal らの実験により、双性イオン膜[3-palmitoyl-2-oleoyl-D-glycero-1-Phosphatidylcholine](POPC)/水界面の HD-VSFG スペクトルが全体的に $\text{Im}\chi^{(2)} > 0$ となることが明らかになった。これは、電気的に中性の双性イオン膜に接する水は平均的に H 原子を膜側に向けていることを示している。また、このスペクトルに対してガウス関数によるフィッティング解析を行うと(i)リン酸基周りの H 原子を膜側に向けた水分子、(ii)コリン基周りの H 原子を水相側に向けた水分子、(iii)疎水基およびカルボニル基周りの H 原子を膜側に向けた水分子の3成分に分解されることが示された。しかし、フィッティング解析には任意性が残るため、更なる検討が必要と思われる。

本研究では、分子動力学シミュレーションにより HD-VSFG スペクトルを直接計算することにより、双性イオンリン脂質界面における詳細な水構造を議論する。

2. 結果と考察

図1(破線)に計算で求めた HD-VSFG スペクトルを示す。全体的にスペクトルはプラスとなり、低波数側(2400 cm^{-1} 付近)と高波数側(2550 cm^{-1} 付近)にそれぞれ

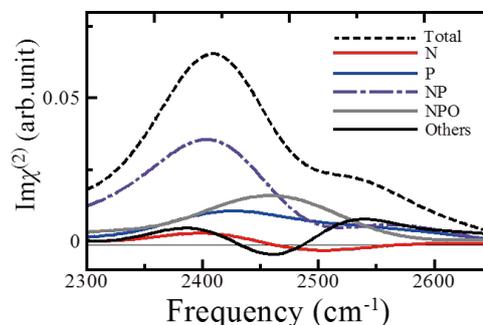


図1. 計算された HD-VSFG スペクトル

ピーク構造がみられる。次に、図1において破線のスペクトルを POPC のリン酸基(P)、コリン基(N)、カルボニル酸素(O)それぞれに相互作用した水分子からの寄与に分解した。低波数ピークは NP 成分(コリン基, リン酸基両方と相互作用した水分子の成分)の寄与であることがわかる。一方、高波数ピークは Others 成分(水相と親水基にはさまれた水分子の成分)の寄与であることがわかった。これまでの実験では、高波数ピークはカルボニル基の酸素に結合した膜の疎水領域の水に帰属される事が多かったが、疎水領域近傍の水分子の数密度は水相側の水よりも比較的小さいため、後者が高波数ピークにある程度寄与していると考えられる。

Vibrational spectroscopic study of lipid/water interface by molecular dynamics simulation

Daichi Terada, Tatsuya Ishiyama, Akihiro Morita

Department of Environmental Applied Chemistry, University of Toyama, Toyama 930-8555, Japan

Tel: 076-445-6701, e-mail: m1571412@eng.u-toyama.ac.jp

(金沢大理工) ○不破寛規, 大橋竜太郎, 井田朋智, 水野元博

【序論】近年、固体高分子形燃料電池(PEFC)は自動車などに利用されており、注目を集めている。しかし実用化されている PEFC の多くは水をプロトン伝導の媒体としているため、100°C以上では動作しないという問題点がある。そのため、水を必要としないプロトン伝導物質の研究が行われている。その一つにイミダゾールが注目されている。イミダゾールを様々な物質に添加し、そのプロトン伝導性に関する報告が多くされている。本研究ではデシルジホスホン酸イミダゾリウムのプロトン伝導性について調べた【実験】 デシルジホスホン酸(DDPA)とイミダゾール(Im)をモル比 1:2 で乳鉢を用いて混合した後、加熱融解させ、白色粉末を得た(試料①)。示差走査熱量(DSC)測定を行い、交流インピーダンス測定から電気伝導度を求めた。また、DDPA と Im の N に結合した H を重水素化した試料(試料②)を用い、共鳴周波数は 45.282MHz で ^2H NMR の測定を行った。NMR スペクトルは四極子エコー(QE)法によって得た。

【結果・考察】 電気伝導度の温度変化を Fig.1 に示す。試料①と②ともに温度上昇に従って電気伝導度は大きくなり、343K 付近で傾きが大きく変化している。DSC 測定では、この温度付近で熱異常が確認された(転移温度 T_c)。最大の電気伝導度は 393K で試料①が $1.2 \times 10^{-2} \text{S/m}$ 、試料②が $2.5 \times 10^{-2} \text{S/m}$ であった。重水素化によって水素結合が弱まることで、電気伝導度は試料②の方が高くなっていると考えられる。 ^2H NMR スペクトルは 271K 以上でブロードな成分とシャープな成分の二種類のピークが観測された(Fig.2)。シャープ成分は Im が等方回転運動をしていることに由来している。シャープ成分の存在比の温度変化を Fig.3 に示す。温度上昇に従ってシャープ成分の存在比は増加していき、343K(= T_c)で傾きが大きくなっている。Fig.1 と 3 を比較すると、電気伝導度が大きく変化する温度と、シャープ成分の存在比が大きく変化する温度が 343K(= T_c)でほぼ一致していることが分かる。よってデシルジホスホン酸イミダゾリウムのプロトン伝導は、Im の等方回転運動が関与していると考えられる。

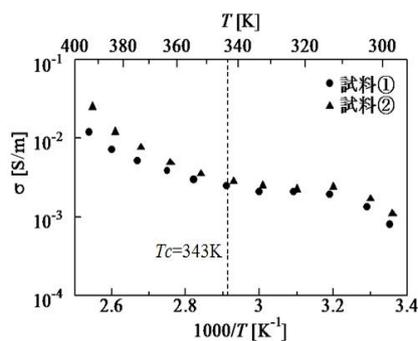


Fig.1 電気伝導度の温度変化

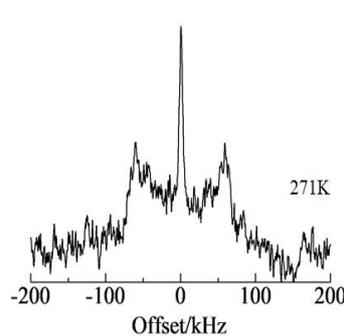


Fig.2 ^2H NMRスペクトル

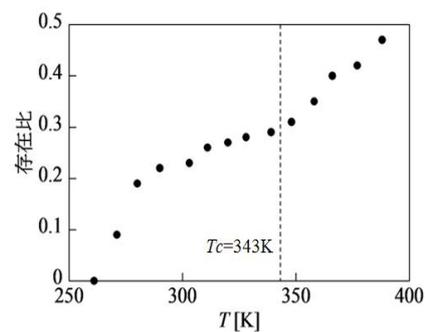


Fig.3 シャープ成分の存在比の温度変化

Proton conductivity in Imidazolium Decyldiphosphate

Hiroki Fuwa, Ryutaro Ohashi, Tomonori Ida, Motohiro Mizuno

College of Science and Engineering, School of Chemistry, Kanazawa University, Ishikawa, Kanazawa 920-1192, Japan

Tel: 076-264-5924, e-mail: fuwa.hiroki2573@gmail.com

A03

ダブルレーザーパルスを用いた ジフェニルジスルフィドの光イオン化

(福井工大・工¹,福井工大院・工²)○中川智仁¹,竹下達哉²,笠羽祐太²,原道寛*^{1,2}

【緒言】ジフェニルジスルフィド(DPDS)は工業用分子の一種で、強い光を照射することでフェニルチルラジカル(PhS[•])を生じることで知られている。これまで、シクロデキストリン(CD)共存下における DPDS の 2 色 2 レーザー同時照射による 2 色 2 光子イオン化の検討が行われ、2 光子目の吸収過程が S₁ 経由と PhS[•]へのイオン化経由でのイオン化収率(Y_{ion})の増大の原因であると報告されている¹⁾。本研究では、Y_{ion}増大の根拠となる PhS[•]の観測と、遅延時間を伴う 2 色 2 レーザー光イオン化を検討した。

【実験】アセトニトリル(AN)で溶解させた DPDS 溶液と水で溶解させた α-, β-, γ-CD 溶液を、それぞれ 1:9 の体積比で混合した。調製した溶液の吸収スペクトル・蛍光スペクトルをそれぞれ分光光度計(HITACHI, U-3310)、蛍光分光光度計(Perkin Elmer, LS55)を用いて測定し、同条件の溶液に対して、2 μs の遅延時間を伴う 2 台の Nd:YAG レーザー(266-nm(1st), 532-nm(2nd)/9, 450 mJ pulse⁻¹/Spectra-Physics : GCR-130-10, PRO-250-10)を用いて水和電子の過渡吸収(ΔAbs.)を観測した。1st レーザー励起から 4.5 μs 後の値を用いて DPDS の Y_{ion}を算出した。また、AN に溶解させた DPDS に 1st レーザー光を照射し、PhS[•]の観測を行った。

【結果・考察】1stレーザー光照射による α-CD 共存下 DPDS の Y_{ion}は 1.3%と算出された。1stレーザー照射から 2 μs 後に 2ndレーザーを照射時には 2.7%となり、約 2.1 倍に増大することが確認された。2ndレーザー光のみの場合、ΔAbs.は観測されなかった。さらに、PhS[•]の過渡吸収スペクトルが 532-nm に観測され、2 μs 以上の寿命があることが示唆された。このことから、Y_{ion}の増大は DPDS の光開裂によって生じた PhS[•]が 2ndレーザー光照射によってイオン化し、水和電子の濃度が増大したためと示唆された。併せて、2ndレーザー光照射条件の変化に伴う Y_{ion}についての検討も報告する。

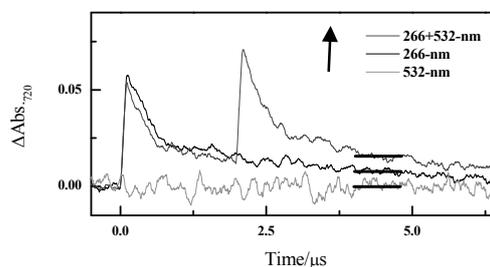


Fig.1 Time profiles of transient absorption of DPDS in AN/H₂O (1:9 v/v) with α-CD [10 mM]. (266-nm : 9 mJ, 532-nm : 450 mJ)

【参考文献】

(1)Michihiro Hara, *Memorise of Fukui university of technology*, **2007**, 37, 255-260, (2)Yasser M. Rijad, Sergej Naumov, Ralf Hermann and Ortwin Brede, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2006**, 8, 1697-1706

Resonance photon ionization of DPDS in the presence of CDs by using Two-Laser pulse irradiation.

Tomohito Nakagawa¹, Tatsuya Takesita², Yuta Kasaba², Michihiro Hara*^{1,2}

Faculty of Environmental and Information Sciences, Fukui University of Technology¹

Graduate: Department of Environmental Applied Chemistry, Fukui University of Technology²

Fukui University of Technology, Gakuen 3-6-1, Fukui, 910-8505, Japan

Tel: 0776-29-2446, Fax: 0776-29-2446, e-mail: hara@fukui-ut.ac.jp

(福井工大院・工) ○竹下達哉, 笠羽祐太, 原道寛*

【緒言】ジアリーエテン誘導体(DE)は熱安定性、繰り返し耐久性に優れた P-type フォトクロミック分子であり、フォトニックデバイスや光駆動アクチュエーターへの応用として期待されている¹⁾。我々はシクロデキストリン(CD)水溶液中における DE を対象とするレーザー光イオン化を検討し、CD 包接に伴う異性化の抑制によるイオン化量子収率の変化、または 3 色 3 レーザー光照射を用いた光制御によるイオン化収率(Y_{ion})の増大を見出している^{2,3)}。本研究では、CD 共存下における 1,2-bis(2-methylbenzo[*b*]thiophen-3-yl) hexafluorocyclopentene: DEph を対象に、マルチレーザーパルス(266-nm, 355-nm, 532-nm)を用いたフォトクロミック反応の光制御を検討した。

【実験】アセトニトリル(AN)中における DEph(1.2×10^{-4} M)と水(H₂O)中における α -, β -, γ -CD(10 mM)をそれぞれ 1:9 の体積比で混合し、包接錯体を調製した。その後、吸収スペクトル・蛍光スペクトルをそれぞれ分光光度計(HITACHI, U-3310)、蛍光分光光度計(Perkin Elmer, LS55)を用いて測定し、2 μ s の遅延時間を伴う 3 台の Nd:YAG レーザー第四・第三・第二高調波(266-, 355-, 532-nm/20, 25, 500 mJ pulse⁻¹/Spectra-Physics : GCR-130-10, DCR-2A, PRO-250-10)を用いて水和電子(e_{aq}^-)の過渡吸収(Δ Abs.)を観測した。得られた Δ Abs.値を用いて Y_{ion} を算出した。

【結果・考察】各 CD に DEph が包接されている証拠として、¹H NMR 測定を行った。各 CD の ¹H NMR スペクトルは δ 5 ppm 付近にピークが観測された。観測されたピークはグルコースの 1 位のプロトンと同定された。DEph の添加によって、ピークが高磁場側へシフトしたことから、DEph と各 CD が包接錯体を形成していることが示唆された。

4 μ s の遅延時間を伴う 266+non+355-nm レーザーパルス照射 (532-nm: OFF)による各 CD 共存下 DEph の Y_{ion} は β -, γ -CD 共存下においてそれぞれ 1.6%, 2.5%と算出された (Table 1)。 α -CD 共存下においては Y_{ion} を算出することがで

Table 1 Ionization yields ($Y_{ion}^{266+532+355}$) of DEph (1.2×10^{-5} M) in the presence of CDs (10 mM) in H₂O/AN (9:1 v/v).

CD	$Y_{ion}^{266+non+non}$ (%)	$Y_{ion}^{266+non+355}$ (%)	$Y_{ion}^{266+532+355}$ (%)	$Y_{ion}^{266+532+355}$ / $Y_{ion}^{266+non+355}$
β -CD	0.2	1.6	3.0	1.9
γ -CD	0.1	2.5	3.8	1.5

きなかった。これは、 α -CD の空孔が小さすぎるため DEph の異性化を抑制できていないためと考えられる。532-nm レーザーパルスを ON (266+532+355-nm)にすることで Y_{ion} は β -, γ -CD 共存下においてそれぞれ 1.9 倍, 1.5 倍に増大した。 e_{aq}^- の Δ Abs. は 532-nm レーザーパルスのみを照射時に観測されなかった。このことから、 Y_{ion} の増大は 532-nm レーザーパルスによる DEph の開環反応に起因していることが示唆された。また、マルチレーザーパルスを用いた DEph の環化反応と合わせて報告する。

【参考文献】 1) M. Irie *et al.*, *Chemical Reviews (Washington, DC, United States)*, **2014**, *114*, 12174-12277. 2) M. Hara *et al.*, *International Journal of Photoenergy*, **2013**, *2013*, Article ID 374180. 3) T. Takeshita, M. Hara, *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry*, **2015**, *310*, 180-188.

Photo-Control of Diarylethene in Aqueous Solution by using Multi-Laser Pulse Irradiation
Tatsuya Takeshita, Yuuta Kasaba, Michihiro Hara*

Graduate: Department of Applied Science and Engineering, Fukui University of Technology

Fukui University of Technology, Gakuen 3-6-1, Fukui, 910-8505, Japan

Tel: 0776-29-2446, Fax: 0776-29-2446, e-mail: hara@fukui-ut.ac.jp

(北陸先端大院 マテリアルサイエンス研究科)

○木全 篤, 下川 直史, 高木 昌宏

[背景]

リン脂質分子から成る二分子膜構造は細胞膜のモデル系として注目されており、多成分リン脂質膜の膜面で起こる相分離現象は細胞におけるラフトモデルとの関係から興味を持たれている。しかし、モデル系と実際の細胞には大きな隔たりが存在し、我々はそのうち(i)荷電脂質の存在、(ii)膜両面での脂質組成の非対称性、(iii)膜を挟む2つの溶液のイオン濃度の違いの3点に注目した。これら3点は膜両面での電位差に関係し、膜電位の発生に関与していると考えられるが、脂質膜の物性に対する理解はいまだに乏しい。そこで、我々は荷電脂質を有した脂質組成非対称二分子膜の作成を目的とした。

[方法]

不飽和脂質(DOPC,DOPG)、飽和脂質(DPPC,DPPG)、コレステロール(Chol)を用いて3成分系、もしくは2成分系の脂質単分子膜、及び脂質二重膜を作成した。膜表面電荷を負電荷脂質の混合比で調節し、1価(NaCl)の塩を加えた場合の膜構造(膜表面の相分離ドメイン)を蛍光顕微鏡および共焦点レーザー顕微鏡により観察した。蛍光試料として Rhodamine-DHPE、BODIPY-Chol を用いた。

[結果・考察]

非対称リポソームの理解に向け、はじめに単分子膜での相挙動を観察した。単分子膜で観察されたドメインは歪な形状をしており、ドメインの拡散が見られなかった(Fig.1)。更に、蛍光観察から単分子膜に Chol が含まれていないことが示唆された。これらの結果によって、観察されたドメインは So 相であると考えられる。また、荷電脂質を含む単分子膜やそこへ塩を添加した際の相挙動を観察し、これらの結果を対称リポソームでの実験結果と比較した[1]。最後に、これらの結果を踏まえ、非対称リポソームの作成を行った。非対称リポソームの作成には DSSF 法[2]と液適法[3]を用いた。

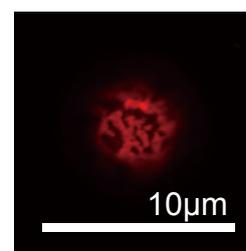


Fig.1 単分子膜の
相分離構造
DOPC/DPPC/Chol
=20:20:60

[参考文献]

[1] H. Himeno, et al. *Soft Matter* 10, 7959 (2014).

[2] Droplet-shooting and size filtration method for synthesis of cell-sized liposomes with controlled lipid composition, M.Morita, et al. *ChemBioChem*,(2015)

[3] T.Hamada, et al. *The journal of physical chemistry B letters*, 112, 14678-14681(2008)

Asymmetric charged lipid bilayers

A. Kimata, N. Shimokawa, M. Takagi

School of Materials Science, Japan Advanced Institute of Science and Technology, Ishikawa 923-1211

Tel: 0761-51-1657, Fax: 0761-51-1525, e-mail: s1430029@jaist.ac.jp

(北陸先端大・バイオ) ○佐々木秀彰, 下川直史, 高木昌宏

【背景・目的】

リン脂質で囲まれた水滴は油中を安定に分散し、これを W/O エマルションと言う。エマルションはマイクロメートルサイズの離散的な空間を容易に作り出せることから、細胞モデル系からドラッグデリバリーシステムまで幅広く興味を持たれている。そこで、本講演ではマイクロメートルサイズの小胞の運動制御を目指し、電場による W/O エマルションの融合・運動の制御に関して報告する。

【実験方法】

W/O エマルションの作成に際し、脂質は DOPC (中性不飽和脂質), DPPC (中性飽和脂質), 油相はオリーブオイル・菜種油、水相は MilliQ 水を用いた。直流電場下でのエマルションの動きを位相差顕微鏡、蛍光顕微鏡を用いて観察を行った。

【結果・考察】

先行研究で報告されているようにエマルションに電場を印加することで、エマルションの電極間での自発的な往復運動が見られた[1,2]。さらに、電極間に他のエマルションが引き寄せられ、エマルション同士が融合する挙動が観察された (Fig.1)。

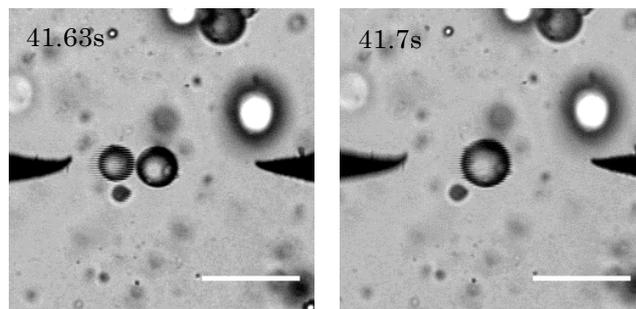


Fig.1:電場の印加による脂質エマルションの融合

この融合挙動を電圧や油相を変え解析を行った。

脂質を変えて電場を印加した場合、DOPC を含む場合は融合が起こり、DPPC のみで電場を印加した場合は融合せず、電極間にエマルションが並ぶ現象が観察された。また、ポリスチレンビーズを水相に封入して電場を印加した場合には、ビーズ同士が衝突した場合のみ融合は起こらなかった。膜の弾性的な性質の違いによる融合挙動を議論する。片方のエマルションの膜を染色して電場を印加し、融合させて膜の拡散速度を見た場合には、単組成の場合では拡散が遅く、2 組成では拡散が早かった。

参考文献

[1]M. Hase, S. N. Watanabe, K. Yoshikawa, *Phys. Rev. E*, **74**, 046301 (2006).

[2]T. Kurimura, M. Ichikawa, M. Takinoue, K. Yoshikawa, *Phys. Rev. E*, **88**, 042918 (2013).

Fusion of lipid emulsions by electric field

Hideaki Sasaki, Naofumi Shimokawa, Masahiro Takagi

Materials Science School, Japan Advanced Institute of Science and Technology, Ishikawa 923-1292, Japan

Tel: 0761-51-1657, Fax : 0761-51-1525 e-mail: s1430035@jaist.ac.jp

A07

グルタミン型界面活性剤とリン脂質ベシクルとの相互作用におけるアミノ酸側鎖の影響

(金沢大院・自然科学) ○北田悠, 太田明雄, 浅川毅

【目的】 本研究室では、アミノ酸型界面活性剤と生体膜モデルとしてのリン脂質ベシクルの相互作用を、物理化学的特性から検討し、またアミノ酸側鎖の違いによる特異的な挙動を報告してきた。中でも、グルタミン残基を有するアミノ酸型界面活性剤は、ベシクル内包物の漏出を抑制することがわかっている。本研究では、主にグルタミン残基を有するアミノ酸型界面活性剤およびジペプチド型界面活性剤とリン脂質ベシクルの相互作用を、Prodan 蛍光測定およびベシクル内包物の漏出実験により検討した。特に、各界面活性剤のペプチド基数・グルタミン残基数・グルタミン残基位置による比較・検討を行った。

【実験】 ジペプチド型界面活性剤 (C12-Gln-Gln, C12-Gln-Gly, C12-Gly-Gln, C12-Gly-Gly) を既に報告されている方法にて合成した。リン脂質は DPPC を用い、薄膜法にてベシクルを作成した。Prodan 蛍光測定に用いる DPPC-Prodan ベシクルの調製は、Prodan 分子を脂質二重層に保持させるため、Prodan を DPPC の薄膜を調製する段階で加えた。Prodan は溶媒極性の増加によって蛍光スペクトルが高波長側へシフトする特性を持つことから、各種界面活性剤の $C^* = C/CMC$ (CMC:臨界ミセル濃度) に対するベシクル膜の極性の観点から検討した。

【結果と考察】 ゲル状態の DPPC ベシクル中では、Prodan 蛍光は 415nm 付近に観測されるが、界面活性剤を添加すると、505nm 付近に新たなピークが出現する。そこでこれらの波長における蛍光強度比を見積もり、各種界面活性剤濃度に対して Fig.1 に示した。元来 C12-Gln 系は他のアミノ酸側鎖を有する界面活性剤に比べて、DPPC ベシクルへの作用は低く、この 505nm のピークも小さいが、C12-Gln-Gln 系は C12-Gln 系よりもさらに低下していることが分かる。よって Gln 残基の増加は界面活性剤の DPPC ベシクルへの作用を更に抑制させるものと思われる。次に Gly と Gln のジペプチド系で比較すると、界面活性剤の末端に Gln 残基が位置した場合は、C12-Gln 系と同程度であるが、Gln 残基が内側に位置した場合や、Gln 残基が存在しない場合は、より低濃度からベシクルへの作用が起こっていることが考察される。

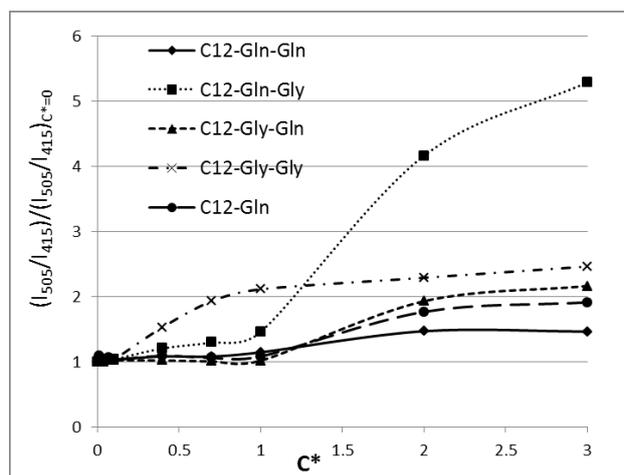


Fig.1 prodan 蛍光強度比の界面活性剤濃度依存性

Effect of amino acid residues on the interaction between glutamine type surfactant and phospholipid vesicles

Yu Kitada, Akio Ohta, Tsuyoshu Asakawa

Graduate School of Natural Science & Technology, Kanazawa University, Kakuma-machi, Kanazawa 920-1192, Japan

Tel: 076-234-4766, Fax: 076-234-4800, e-mail: akio-o@se.kanazawa-u.ac.jp

(金沢大・理工、金沢大院・自然科学) ○塩崎友久、朴木一世、太田明雄、浅川毅

<諸言> ジフェニルアラニン型界面活性剤である *N*-dodecanoyl-L-phenylalanyl-L-phenylalanine(C12-L-Phe-L-Phe)と蛍光色素のオーラミン(AM)の相互作用は特異的であり、適当なプロセスを経由する事でファイバー状の会合体が形成される。その相互作用として界面活性剤とAMの静電的相互や芳香環同士の π - π 相互作用などが考えられる。本研究では、まず安定したファイバー形成プロセスを確立する事を目指し、次に他の界面活性剤(カチオン型、アニオン型、ノニオン型)を加えた時の挙動についても検討した。

<結果と考察> これまでの成果で、このファイバー形成には塩基性条件化でC12-L-Phe-L-Pheのカルボキシアニオンと、カチオン状態のAMが静電的に相互作用する必要がある事が分かっているが、塩基性条件ではAMが無電荷状態になる事から、C12-L-Phe-L-Phe水溶液とAMの固体を効率よく接触させることが重要になる。そこで今回、接触面積を増すためにガラスビーズ上にAMの薄膜を形成させた後、C12-L-Phe-L-Phe水溶液を添加する方法を試行したところ、再現性良くファイバー形成を起こすことに成功した。次に、得られたC12-L-Phe-L-Pheファイバーを数種の界面活性剤を用いて崩壊させることを試みた。ここではアニオン性のドデシル硫酸ナトリウム(SDS)、カチオン性の塩化テトラデシルトリメチルアンモニウム(TTAC)、非イオン性のヘキサエチレングリコールモノドデシルエーテル(C12E6)を選んで検討した。Fig.1に各種界面活性剤添加に伴うファイバー中のAMの蛍光強度の変化を示した。なおAM蛍光強度の減少はファイバー崩壊の程度を反映している。SDSとTTAC系では、濃度の増加に伴い蛍光強度が著しく減少し、ファイバーが崩壊していることが示唆される。SDSとTTACは電荷の符号が異なるが、それぞれファイバー形成の要素であるC12-L-Phe-L-PheもしくはAMと静電的に強く相互作用した結果であると考えられる。一方、C12E6系では最も臨界ミセル濃度(CMC)が低いにもかかわらず、ほとんど蛍光強度の減少は認められなかった。

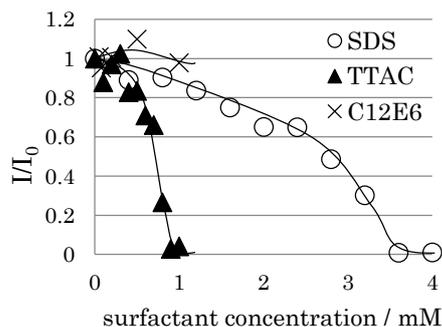


Fig.1 各種界面活性剤によるAMの蛍光強度変化
[C12-L-Phe-L-Phe]=0.8mM [AM]=0.01mM

Consideration of the preparation process of the fiber aggregates formed by auramine and diphenylalanine type surfactant.

Tomohisa Shiozaki, Issei Hounoki, Akio Ohta, Tsuyosi Asakawa

College of Science and Engineering, Kanazawa University, Kakuma-machi, Kanazawa 920-1192, Japan

Tel : 076-234-4766, Fax : 076-234-4800, e-mail: akio-o@se.kanazawa-u.ac.jp

(金沢大・理工、金沢大院・自然科学) ○横山夏月、佐々木千佳、太田明雄、浅川毅

【緒言】

リン脂質は水中で分散させると自発的に二分子膜が閉じたベシクルを形成し、特にベシクルが幾重にも巻いた構造はマルチラメラベシクル(MLV)と呼ばれる。リン脂質ベシクルは生体適合性が高く、かつベシクルの内水相への水溶性分子を内包出来るために、ドラッグデリバリーシステム(DDS)のキャリアとして注目され、多くの研究がなされている。リン脂質は pH の影響を受けるため、その調製には通常緩衝液が用いられるが、その緩衝液の種類や濃度に対してあまり注意が払われていない。本研究では、小角 X 線散乱(SAXS)測定と蛍光測定を用いて各緩衝液を内包した MLV の膜状態について考察し、ベシクル形成に対する緩衝液の影響を検討した。

【実験】

リン脂質には、常温でゲル相である dipalmitoylphosphatidylcholine(DPPC)と、DPPC と同じ親水基を持ち常温で液晶相である dioleoylphosphatidylcholine(DOPC)を用い、フィルム水和法で MLV に調製した。緩衝液としては Tris-HCl、グッド緩衝剤である HEPES を中心に pH=7.4 の条件で用いた。緩衝液の濃度は 0~1M の濃度範囲で行った。蛍光測定のプローブは、主に Prodan を用いた。

【結果と考察】

SAXS の測定結果に、ブラッグ条件を当てはめることにより、多重膜ベシクルの膜間隔が求められる。DOPC-MLV の一例として各 Tris-HCl 濃度における SAXS プロファイルを図.1 に、DPPC 系での緩衝液濃度に対する膜間隔変化を Table1 にまとめた。Fig.1 に示されたように DOPC 系では、緩衝液濃度の上昇とともに膜間隔が増大する傾向が見られた。一方、DPPC 系では、膜間隔は Tris-HCl と HEPES の場合でその影響が大きく異なることが分かった。膜間隔の増大には、緩衝液の嵩高さや分子構造の違いが、リン脂質との相互作用に影響を与えたことに起因すると考えられ、さらにプローブを用いた蛍光測定で詳しく膜状態を考察した。また、2 種類のリン脂質にコレステロールを添加して作成した MLV に対しても、それぞれ同様に比較・検討を行った。

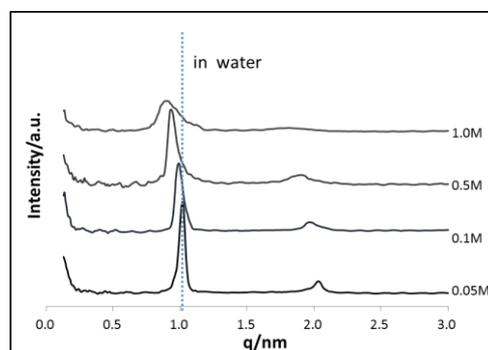


Fig.1 Tris-HCl 各濃度における DOPC-MLV の SAXS プロファイル

Table1.緩衝液濃度における MLV 膜間隔(nm)

DPPC-system		
C/M	Tris-HCl	HEPES
0	6.53	
0.05	6.53	6.49
0.1	6.49	6.53
0.5	6.53	8.24
1.0	6.68	10.14

Effect of Buffers on the State of Bilayer Film of Phospholipid Vesicles

Natsuki Yokoyama, Sasaki Chika, Akio Ohta, Tsuyoshi Asakawa

Collage of Science and Engineering, Kanazawa University, Kakuma-machi, Kanazawa, 920-1192, Japan

Tel: 076-234-4766, Fax: 076-234-4800, e-mail: akio-o@se.kanazawa-u.ac.jp

A10

セリウムおよびジルコニウムを添加した担持ニッケル触媒によるメタンの二酸化炭素リフォーミング反応

(富山大院・理工) ○玉川 清崇, 大澤 力

【緒言】天然ガスから合成ガス製造法の一つとしてメタンの二酸化炭素リフォーミング反応があげられる。この反応には活性の高さやコストなどの点から主にニッケル触媒が用いられるが、反応中触媒表面上へ炭素が析出し、触媒の失活や反応管の閉塞を引き起こすといった欠点がある。そこで、本研究ではアルミナ担持ニッケル触媒によるメタンの二酸化炭素リフォーミング反応における析出炭素を軽減させる研究の一環として、セリウムおよびジルコニウムの添加がリフォーミング活性、炭素析出量に与える影響について検討した。

【実験】アルミナはアルコキシド法により調製したものをを用いた。アルミナに硝酸ニッケルを含浸後、900℃で焼成することにより5wt%Ni/ δ -Al₂O₃触媒前駆体を調製した。ジルコニウム(ZrO₂として50, 33, 10wt%)を添加した触媒(Ni/ δ -Al₂O₃-ZrO₂)は5wt%Ni/ δ -Al₂O₃触媒前駆体にオキシ硝酸ジルコニウムを含浸後、600℃で焼成することにより調製した。活性測定には常圧流通型反応装置を用いた。触媒前駆体0.2gを反応管に充填し900℃で水素処理を行った。その後反応ガス(CH₄:CO₂=100:100 ml min⁻¹)を流しリフォーミング活性を測定した。析出した炭素量の測定は熱重量分析により測定した。反応後の触媒約0.05gを分析管に入れ、Ar 15 ml min⁻¹とO₂ 10ml min⁻¹の混合ガス気流中160℃まで昇温し1h保った。その後10℃ min⁻¹で900℃まで昇温し、重量の変化を測定した。

【結果と考察】図1に担持ニッケル触媒によるメタンの二酸化炭素リフォーミング反応において、触媒へのジルコニウム添加の有無がメタンの転化率に与える影響を示す。また、図2に図1で用いた触媒の6h反応後の熱重量分析の結果を示す。析出炭素量は生成CO1mol当たりの析出炭素量の物質質量で表した。ジルコニウムを添加しない場合はメタンの転化率は約70%であった。一方ジルコニウムを添加した場合、添加量が多くなるにつれてメタンの転化率は減少したが、それに伴って炭素の析出量も減少した。

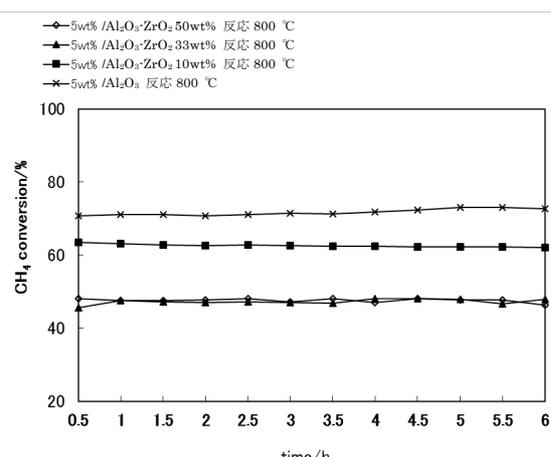


図1. 各触媒のメタン転化率

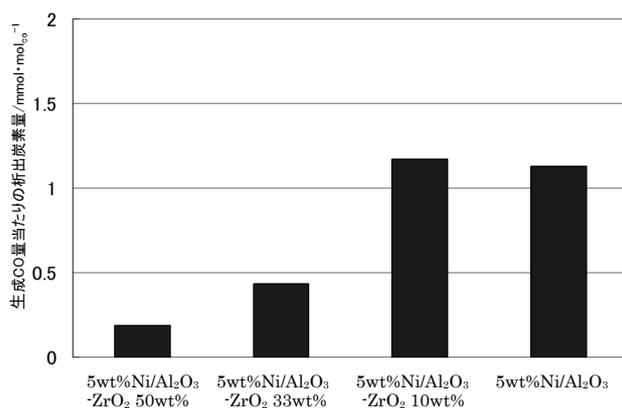


図2. 各触媒の生成CO1molあたりの析出炭素量

Studies of the carbon dioxide reforming of methane over supported nickel catalyst prompted by cerium and/or zirconium

Kiyotaka Tamagawa, Tsutomu Osawa

Graduate School of Science and Engineering for Research, University of Toyama, Gofuku, Toyama 930-8555, Japan

Tel: 076-445-6611, Fax: 076-445-6549, e-mail: osawa@sci.u-toyama.ac.jp (T. Osawa)

(富山大院・理工) ○若杉 昌弘, 大澤 力

1. 諸言

不均一系エナンチオ面区別触媒の一つである(*R,R*)-酒石酸-NaBr-修飾ニッケル触媒は β -ケトエステル類、アルカノン類のエナンチオ面区別水素化で高い立体選択性でアルコール体を与える。 β -ケトエステルのエナンチオ面区別水素化の場合、水素化温度が立体選択性に影響を与える場合と与えない場合があることがラネーニッケルをニッケル基材に用いた触媒で報告されている。本研究では、ニッケル微粉をニッケル基材に用いて酒石酸修飾ニッケル微粉触媒を調製した。種々のアセト酢酸エステルのエナンチオ面区別水素化において、水素化温度が立体選択性にどのような影響を与えるかの検討を行った。

2. 実験

<(R,R)-酒石酸-NaBr-修飾ニッケル微粉触媒の調製>

イオン交換水 50 cm³ に酒石酸 0.5 g、NaBr 2.0 g を溶解した修飾液を 100 °C に加熱した。これにニッケル微粉 0.5 g を入れ、100 °C で 1 h 保った。その後、順次イオン交換水 10 cm³ で 1 回、メタノール 25 cm³ で 2 回、THF 10 cm³ で 2 回洗浄した。

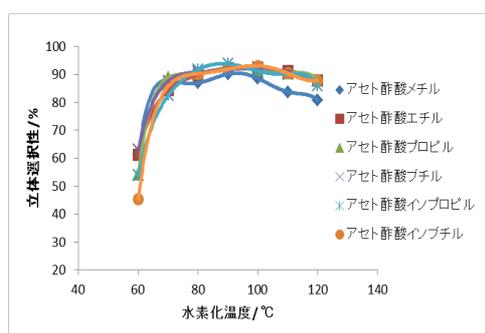
<アセト酢酸エステルのエナンチオ面区別水素化>

調製した修飾触媒をアセト酢酸エステル 21.5 mmol、酢酸 0.1 g、THF 10 cm³ とともにオートクレーブへ移し、初期水素圧 9 MPa、所定の水素化温度で 20 h 水素化を行った。

3. 結果と考察

各エステルを基質に用いた時に、水素化温度が立体選択性に与える影響を図 1 に示す。どの基質を用いた場合も、水素化温度が立体選択性に与える影響はほぼ同様の傾向を示した。すなわち、90~100 °C 付近で最も立体選択性が高くなった。表 1 に、各エステルで得られた最も高い立体選択性の値を示す。アセト酢酸メチルを基質に用いた場合は、それ以外の基質を用いた場合よりも立体選択性が低かった。また、アルキル基が直鎖のものより、枝分かれている基質の方が、わずかに立体選択性が高くなることが示唆された。

表 1 各基質で得られた最高の立体選択性



基質	水素化温度 / °C	最高の立体選択性 / %
アセト酢酸メチル	90	90.2
アセト酢酸エチル	90, 100	92.3
アセト酢酸プロピル	90	92.0
アセト酢酸ブチル	100	92.4
アセト酢酸イソプロピル	90	93.8
アセト酢酸イソブチル	100	93.1

図 1 基質の種類が立体選択性に与える影響

(初期水素圧 : 9 MPa)

Studies of the enantio-differentiating hydrogenation of acetoacetic acid esters over tartaric acid modified fine nickel powder

Masahiro Wakasugi, Tsutomu Osawa

Graduate School of Science and Engineering for Research, University of Toyama, Gofuku, Toyama 930-8555, Japan

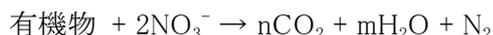
Tel: 076-445-6611, Fax: 076-445-6549, e-mail: osawa@sci.u-toyama.ac.jp (T. Osawa)

A12

ヒドラジンをを用いたニッケル微粒子の調製と水中硝酸イオンの還元反応への応用

(富山大院・理工) ○大澤 力, 谷川 鮎美, 沙魚川 香織, 後藤 夏美

【緒言】水環境保全における水処理技術としては、従来微生物を用いた処理が多く行われている。排水中の汚染物質である窒素化合物については、アンモニウムイオン、硝酸イオン、亜硝酸イオンがあげられる。これらは、微生物によりアンモニウムイオン、亜硝酸イオンを好氣的条件で硝酸イオンに変換後、有機物存在のもと嫌氣的条件下で窒素に変換する。



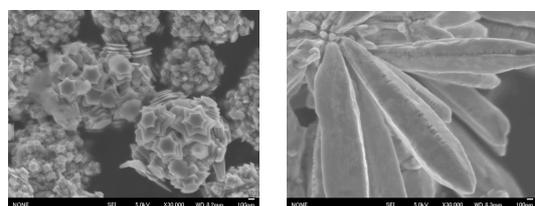
しかしながら、微生物を用いた反応の速度は通常の化学反応の速度と比較して遅く、また、大きい反応槽が必要、処理後の余剰汚泥の処分が必要、などの問題がある。そこで、触媒を用いて、硝酸イオンを水素ガスで還元して除去する処理技術開発が望まれている。



本研究では、添加物の存在下ヒドラジンをを用いてニッケル微粒子触媒を調製し、ニッケル粒子の形態が還元活性、窒素選択性に与える影響を検討した。

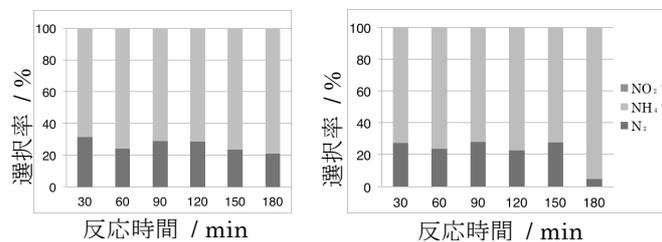
【実験】【ヒドラジンをを用いたニッケル触媒の調製】塩化ニッケル水溶液に水酸化ナトリウム水溶液とヒドラジンの混合溶液をスターラーで攪拌しながら滴下した。添加物を加える場合は、ポリビニルピロリドン(PVP)溶液, または NaI 溶液を加えた。この混合溶液をオートクレーブ中 100 °C, 3 h 加熱した。冷却後、反応液を除去しイオン交換水とメタノールで洗浄した。【還元反応】反応容器に触媒(0.3 g)を充填し、50 °Cの恒温槽中で水素(0.8 cm³ min⁻¹)と 100 ppm の硝酸ナトリウム水溶液(1.1 cm³ min⁻¹)を流通した。【定量】硝酸イオン、亜硝酸イオンをイオンクロマトグラフ法、アンモニウムイオンをインドフェノール法、窒素と亜酸化窒素をガスクロマトグラフ法で測定した。反応は 3 h 行い、0.5 h ごとに生成物の定量を行った。

【結果と考察】図 1 に調製したニッケル微粒子の SEM 画像を示す。添加物の有無でニッケル粒子の形態は大きく異なった。添加物を加えないで調製した触媒は六角形の星形平板を積層した粒子、PVP を添加して調製した触媒は先の尖った五角柱から構成された粒子であった。図 2 にこれらを用いて硝酸イオンの還元反応を行った結果を示す。それぞれのニッケル粒子で形状は大きく異なったが、窒素選択率にはほとんど差が見られなかった。



a) 添加物：無添加 b) 添加物：PVP

図 1 ニッケル粒子の SEM 画像



a) 添加物：無添加 b) 添加物：PVP
図 2 ニッケル粒子による硝酸イオンの還元反応

Preparation of nickel particles using hydrazine and its application to the reduction of nitrate in water
Tsutomu Osawa, Ayumi Tanikawa, Kaori Hasegawa, Natsumi Goto
Graduate School of Science and Engineering for Research, University of Toyama, 3190 Gofuku, Toyama 930-8555, Japan
Tel: 076-445-6611, Fax: 076-445-6549, e-mail: osawa@sci.u-toyama.ac.jp (T. Osawa)

(金沢大・理工¹、金沢大院・自然²)○Fang-Han Lim¹、西田愛美¹、堀優太²、井田朋智²、水野元博²

理論化学の分野においては、分子の電子状態を求める *ab initio* 法として Hartree-Fock (HF) 近似が挙げられる。HF 近似は定性的に多くの知見をもたらしたが、電子相関の取り扱いが不完全などの理由で誤った情報を提供することもある。電子相関を取り入れた Post-HF 法として配置間相互作用法や結合クラスター法などがあるが、その中で Møller-Plesset 摂動法は計算コストが低くかつ大きさに無矛盾な手法だと評価されている。2003 年に、計算精度を上げるために、2 次の Møller-Plesset (MP2) 法にスピン成分補正係数を導入した (Spin-component Scaled ; SCS)-MP2 法¹が Grimme によって提案された¹。この SCS 近似は、導入の簡便さや容易に一般化できるため、種々の計算手法へ応用された。2014 年には、分子のイオン化ポテンシャルを計算するために用いられる 2 次の電子伝播関数法 (EP2) に SCS 近似が導入され、計算精度の向上と収束性の良さが報告された²。しかし、そこでは用いる補正係数を EP2 計算により最適化しておらず、計算精度の向上もごく僅かであったことから、SCS-EP2 法について更なる改良の余地が示された。

そこで本研究では、SCS-EP2 法に導入されるスピン補正係数の最適化を目的とし、いくつかの分子に適用した数値的検証を報告する。また、より高次の項を考慮することで、スピン成分補正係数を決める指針とその値の必然性について検討する。以下に SCS-EP2 法における自己エネルギー ($\sum_{ij}^{(2)}(E)$) を平行および反平行成分に分け、Grimme が提案した平行スピン補正係数 (c_{ss}) と反平行スピン成分補正係数 (c_{os}) を適用した表式を示す。

$$E'_p = \epsilon_p + \sum_{pp}^{(2)}(E_p)$$

$$\sum_{pp}^{(2)}(E_p) = c_{ss} \left(\sum_{a,ij} \frac{|(pi||aj)|^2}{E_p + \epsilon_a - \epsilon_i - \epsilon_j} + \sum_{i,ab} \frac{|(pa||ib)|^2}{E_p + \epsilon_i - \epsilon_a - \epsilon_b} \right) + c_{os} \left(\sum_i \sum_{I,A} \frac{|(pi|AI)|^2}{E_p + \epsilon_a - \epsilon_i - \epsilon_I} + \sum_a \sum_{I,A} \frac{|(pa|IA)|^2}{E_p + \epsilon_I - \epsilon_a - \epsilon_A} \right)$$

ここで、イオン化ポテンシャルと軌道エネルギーはそれぞれ E_p および ϵ_p である。また、小文字と大文字は違うスピン成分を示している。この表式を用いた計算結果と高次の項を導入した結果の詳細は当日報告する。

参考文献

¹S.Grimme, *J.Chem.Phys.* **118** (2003) 9095.

²J. Romero, J. A. Charry, H. Nakai, A. Reyes, *Chem.Phys.Lett.* **591** (2014) 82-87.

Optimization of spin-component scaling factor for electron propagator method.

Fang-Han Lim, Manami Nishida, Yuta Hori, Tomonori Ida, Motohiro Mizuno

School of Chemistry, College of Science and Engineering, Graduate School of Natural Science & Technology, Kanazawa University, Ishikawa 920-1153, Japan

Tel: 076-264-5924, Fax: 076-264-5742, e-mail: edward_lfh@hotmail.com

(金沢大・理工¹, 金沢大院・自然科学²)○西田愛美¹, Fang-Han Lim¹, 堀優太², 井田朋智², 水野元博²

原子や分子による化学現象の本質的な解明のために電子状態計算がもたらす知見は、コンピュータの進歩が著しい近年においてますます重要視されている。電子状態理論の多くは分子軌道に基づく Hartree-Fock(HF)法を基礎としているが、より高精度で実用的な手法の開発を目指し、HF 近似では考慮されない電子相関を取り込むためのアイデアが今までに多数考案されてきた。代表的な電子相関法である配置間相互作用(CI)法や結合クラスター(CC)法は高精度計算を可能とする有力な手法であるが、計算量が多く化学的に興味ある分子系への適用は困難である。

CI 法や CC 法とは異なり摂動論に基づく Møller-Plesset(MP)法は、より簡便に電子相関を取り込める手法である。特に二次の摂動までを考慮する MP2 法は、大規模系への適用が可能であり、水素結合やファンデルワールス相互作用を含む系も扱えることから広く用いられている。しかし、開殻分子への適用に関しては精度に欠けるという問題がある。これは MP2 法が励起関数として二電子励起状態全体の寄与を含み、その補正エネルギー形式はスピン対称性を露わに考慮していないためだと考えられる。

そこで本研究では、系のスピン対称性を保存する Unitary Group Approach(UGA)ハミルトニアンを用いてスピン状態を明確に記述可能な UGA-MP2 法の定式化に注目した。ここで問題となる二電子励起から混入する不必要な多重項状態の除去を図るため、Paldus らが提唱した二電子励起スピン基底^[1]による展開を考案した。ただし、Paldus らの基底はスピン演算子 S^2 の固有状態となる、すなわち singlet、triplet、あるいは quintet の対称性を持つ配置で構成されるが、各々 singlet 基底が二重、triplet 基底が三重に縮退しているためスピン基底の選択に自由度が残る。よって、本研究では補正エネルギーに対する二電子励起スピン基底依存性も詳細に解析する。

UGA-MP2 の展開により得られた補正エネルギー表式の一例として singlet 成分を以下に示す。

$$E_{S_1} = \frac{1}{6} \sum_{ij}^{occ} \sum_{ab}^{virt} \frac{\langle ij|ab\rangle[\langle ij|ab\rangle - \langle ij|ba\rangle]}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b} + \frac{1}{6} \sum_{ij}^{occ} \sum_{\bar{a}\bar{b}}^{virt} \frac{\langle \bar{i}\bar{j}|\bar{a}\bar{b}\rangle[\langle \bar{i}\bar{j}|\bar{a}\bar{b}\rangle - \langle \bar{i}\bar{j}|\bar{b}\bar{a}\rangle]}{\varepsilon_{\bar{i}} + \varepsilon_{\bar{j}} - \varepsilon_{\bar{a}} - \varepsilon_{\bar{b}}} + \frac{1}{12} \sum_{ij}^{occ} \sum_{ab}^{virt} \frac{\langle ij|ab\rangle^2 \times (1 - \delta_{ij})(1 - \delta_{ab})}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b}$$

$$E_{S_2} = \sum_{ij}^{occ} \sum_{\bar{a}\bar{b}}^{virt} \frac{\langle \bar{i}\bar{j}|\bar{a}\bar{b}\rangle^2 \times [(2 - \delta_{ij})(2 - \delta_{ab})]^{-1}}{\varepsilon_{\bar{i}} + \varepsilon_{\bar{j}} - \varepsilon_{\bar{a}} - \varepsilon_{\bar{b}}}$$

UGA を導入した結果、従来の MP2 法による補正エネルギーにはスピン汚染の原因となる triplet、quintet 状態が混入していることが分かった。そこで triplet、quintet 状態の寄与を除去するため singlet 基底のみを用い、いくつかの分子を計算対象としてスピン基底依存性を解析するとともに他の計算方法との比較による検討を行う。

[1] J Paldus, J Čížek, M Takahashi, *Phys. Rev. A*, **30**, 2193 (1984).

Spin basis dependency of spin adapted MP2 method

Manami Nishida, Fang-Han Lim, Yuta Hori, Tomonori Ida, Motohiro Mizuno

School of Chemistry, College of Science and Engineering, Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University, Kakuma-machi, Kanazawa 920-1192, Japan

Tel: 076-264-5924, Fax: 076-264-5742, e-mail: n-3373@stu.kanazawa-u.ac.jp

(金沢大理工) ○多保田一真, 大橋竜太郎, 井田朋智, 水野元博

【序論】 液晶物質に小分子が取り込まれると、液晶相の温度範囲や分子の配向性が変化することが知られている。その中の一つの系は水素結合性液晶である。水素結合性液晶 4-ヘキシル安息香酸(6BA)はカルボキシ基間の水素結合により二量体を形成し、液晶相を示す。この 6BA に液晶相を示さない 4,4'-ビピリジン(BPy)をモル比 2:1 となるように加えると、(6BA)₂-(BPy)₁が形成される。これは 6BA と BPy が水素結合によって結びつくことで形成される。6BA は単体ではネマチック相を示すのに対し、(6BA)₂-(BPy)₁ はスメクチック A 相を示す。本研究では、(6BA)₂-(BPy)_x の 0 ≤ x ≤ 0.5 における液晶相の温度範囲や分子の配向性の x 依存性を調べた。

【実験】 6BA と BPy を様々なモル比で量りとり、脱水ピリジンに溶かして混合した。常温で脱水ピリジンを気化することで結晶を得た。この結晶を DSC、²H NMR を用いて測定した。DSC 測定は Rigaku Thermo Plus EVO DSC 8230 を用いて測定し、昇温速度は 5 K/min とした。²H NMR 測定は 6BA のカルボキシ基の水素を重水素化した後に BPy と混合した試料を調整し、JEOL-ECA300 分光器を用いて測定した。共鳴周波数 45.282MHz で測定し、スペクトルの測定には四極子エコー法を用いた。

【結果・考察】 Fig.1 に x=0.4 における 2nd cooling 時の ²H NMR スペクトルを示す。409-345K の温度領域では、四極子相互作用によるピークの分裂が観測され、高配向と低配向の 2 成分が存在することがわかった。401-378K では 4 本のピークが観測された。また、ピークの分裂幅から分子の配向の度合いを示すオーダーパラ

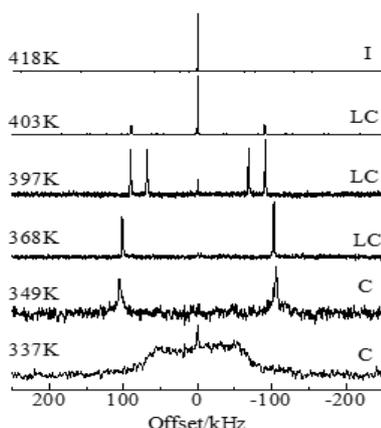


Fig.1 x=0.4 の NMR
スペクトル

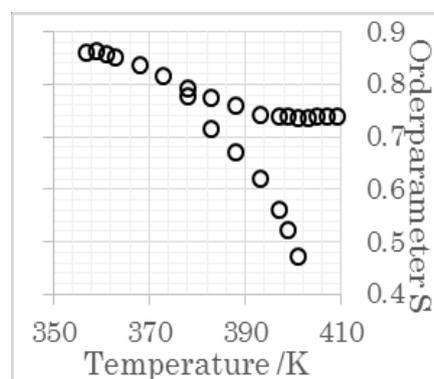


Fig.2 x=0.4 の液晶相の
オーダーパラメーター

メーターを見積もった(Fig.2)。 x=0 ではネマチック相のみを示し、x=0.5 ではスメクチック相のみを示す。x=0.4 において高配向成分はオーダーパラメーターが x=0.5 に近く、スメクチック相であると予想される。また、低配向成分はオーダーパラメーターが x=0 に近く、ネマチック相であると予想される。

Condition analyses of hydrogen-bonded liquid crystals (6BA)₂-(BPy)_x (0 ≤ x ≤ 0.5)

Kazuma Tabota, Ryutaro Ohashi, Tomonori Ida, Motohiro Mizuno

College of Science and Engineering, School of Chemistry, Kanazawa University

Ishikawa, Kanazawa, 920-1192, Japan,

Tel :076-264-5924, e-mail :luckyn24@stu.kanazawa-u.ac.jp

(富山高専) ○大森一樹, 中田翔子, 迫野奈緒美

目的

Ag ナノ粒子(AgNPs)は抗菌性や導電性に優れており多くの分野で利用されている。AgNPs の生成方法の一つである電気炉を用いた気相中での生成法は、物理的な操作によりナノ粒子化するため Ag 塩や還元剤を必要とせず、不純物の少ない粒子の生成が可能である。これまでの研究から、気相中で生成した AgNPs を液相中に安定に捕集可能であることを示したが、その捕集効率に関しては検討が不十分であった。本研究では、生成した AgNPs をより効率よく捕集する条件の検討を行った。具体的には、気相法で生成した AgNPs を、pH 調整を行ったポリビニル *N*-ピロリドン(PVP) 溶液で捕集し、pH が捕集に及ぼす影響を評価した。

実験操作

電気炉に約 1.2 g の Ag 粒を設置し、1140 °C に保った。上流側から流速 2.0 L/min の N₂ ガスを流し、発生した Ag 蒸気を捕集溶液にバブリングすることで導入した。捕集溶液には、凝集抑制剤として PVP (Mw = 10 000, Sigma-Aldrich) を添加した。PVP の濃度は約 0.13 g/L とし、pH を 4.13, 9.00, 11.88 に調整した 3 種類の水溶液を作製した。各捕集溶液で 3 時間捕集した後、UV-vis 測定および透過電子顕微鏡(TEM)観察により、溶液中の AgNPs の粒径を比較した。

結果

図 1 に各 pH の捕集溶液中に捕集された AgNPs の粒径分布を示す。pH の増加に伴いメディアン径が小さくなった。また、pH が増加するにつれて AgNPs の表面プラズモン共鳴に由来する吸収強度が減少した。これらの結果から、捕集溶液中に含まれるイオンが気相生成 AgNPs の液相中での振る舞いに大きく影響を与えている可能性があると考えられる。発表では、pH 調整に用いた溶液の比較や pH 調整前の PVP 水溶液を用いて捕集した場合との比較を行い、捕集の際に影響を与える因子の解明および捕集効率を議論する。

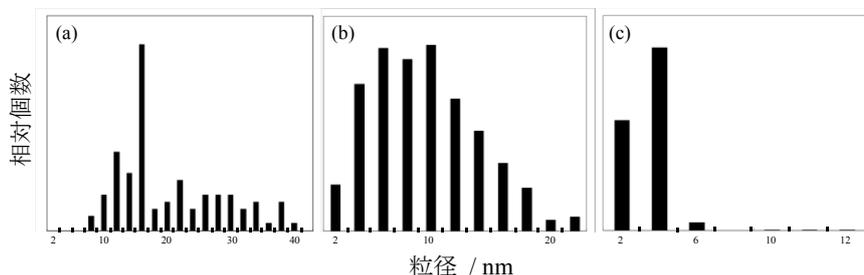


図 1. PVP 水溶液中に捕集された AgNPs の粒径分布。PVP 水溶液の pH が (a) pH 4.13 のとき、(b) pH 9.00 のとき、(c) pH 11.88 のとき。

High efficient collecting of Ag nanoparticles produced in vapor phase

Kazuki Omori, Shoko Nakada, Naomi Sakono

Department of Applied Chemistry and Chemical Engineering, National Institute of Technology, Toyama College, Toyama 939-8630, Japan

Tel: 076-493-5402, Fax: 076-492-3859, e-mail: nsakono@nc-toyama.ac.jp

(北陸先端大院マテリアル) ○鈴木聖人, 相原亮一, 谷池俊明

〔緒言〕 金属クラスターは表面の環境がバルクにまで影響し、多様な構造・電子状態をとりその反応性が変化する。特に金クラスターはナノサイズ化することで初めて有用な触媒活性が発現することから、その構造性能相関の解明に対して注目が集まっている。しかし、多様な構造をとる金属クラスターを原子レベルで観測することは現状難しく、環境下での観測は更に困難を極めていいる。この状況の中で計算化学の応用が検討されてきたが、構造候補が膨大であるため魔法数クラスターなどの既知構造に検討が限られてきた。そこで本研究では遺伝子アルゴリズム (GA) と密度汎関数法 (DFT) の併用によって非経験的に構造候補の絞り込みを行い、各々の構造に対して環境因子の一つである溶媒効果を検討した。

〔計算手法〕 遺伝子アルゴリズム (GA) による広域構造探索と DFT 計算による局所的構造探索を併用し、 Au_{13} , Au_{18} , Au_{20} , Au_{25} クラスターの最安定構造と準安定構造を非経験的に求めることに成功した。更に階層的クラスター分析を行い、金原子数ごとに構造の分類を行った。その上で分類の異なる 5 種類の安定構造を抽出し (Fig. 1)、

周囲に溶媒分子 (Water) を配置し、DFT 計算を実行した。交換相関汎関数には GGA/PBE、基底関数には DN を用いた。

〔計算結果〕 安定性の異なる 5 種類のクラスターの真空及び水中での相対エネルギーを金原子数ごとに比較した

(Fig. 2)。全ての金原子数において、溶

媒効果はクラスターの構造に大きく依存し、真空下と水中で最安定、準安定構造間のエネルギーが逆転した。これは、平面性の低い構造がより大きな溶媒和を受けやすいためである。魔法数の Au_{20} においては、四面体型のクラスターが真空下では圧倒的に安定であるが、水中では構造間のエネルギー差が大きく減少し、構造多様性の発現を示唆した。一方、他の原子数では、特定の準安定構造が優先して安定化され、構造多様性はむしろ減少した。以上、表面の占める割合が大きなクラスターにおいては、環境因子が構造上決定的に重要であることが分かった。

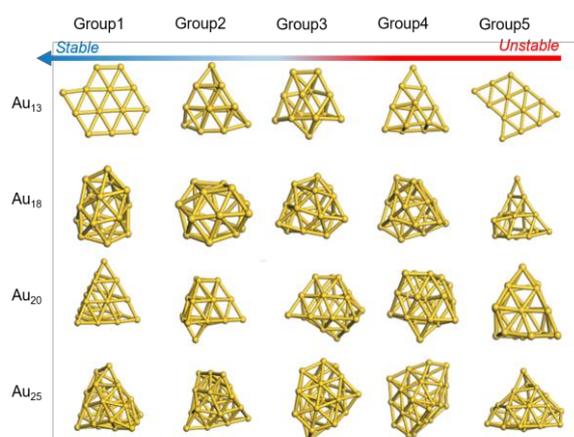


Fig. 1. Top five stable clusters of Au_{13-25}

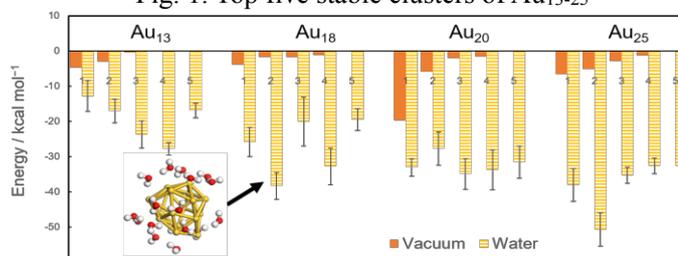


Fig. 2. Relative stability of top five stable Au_{13-25} clusters in vacuum and water

Study of solvent effects on gold clusters using DFT calculation

Masato Suzuki, Ryouiti Aihara, Toshiaki Taniike.

School of Materials Science, Japan Advanced Institute of Science and Technology, 1-1 Asahidai, Nomi, Ishikawa 923-1292, Japan

Tel: +81-761-51-1630, Fax: +81-761-51-1635, E-mail: s1430043@jaist.ac.jp

(北陸先端大院マテリアル) ○池永拓真, 谷池俊明

[緒言] グラフェンは優れた導電性や熱伝導性、強度、高比表面積を有しており、電子基板やポリマーコンポジット、触媒担体などへの応用が期待されている。しかし、グラフェンの量産技術は確立されておらず、高価であるため実用化には至っていない。グラフェンの調製法として、スコッチテープ法や酸化還元法、化学蒸着法、化学剥離法などが提案されている。中でも大スケールでの生産が見込める化学剥離法が注目されているが、課題として調製効率が低いことや剥離可能な溶媒の種類が少ないということが挙げられる。本研究では、グラフェンの剥離能に関して様々な化学構造を有する溶媒をスクリーニングすることで、化学剥離における機構を明らかにし、高効率なグラフェン調製法の確立を目指した。

[実験] グラファイトを単一溶媒もしくは混合溶媒中で2時間超音波処理し、2000 rpm で2時間遠心分離を行なった (Fig. 1)。上澄み液のグラフェン濃度を550 nmにおける吸光度から算出した。また、グラフェン分散液の保持性についても検討した。

[結果と考察] 混合溶媒を含む80種類の溶媒をスクリーニングした結果の一部を Table 1 に示す。benzylamine や chlorobenzene など、ベンゼン環と孤立電子対を有する置換基が共存する分子構造が高い剥離能を示す一方、benzene, haloalkane, alkylamine など、有効な化学構造を2種類以上有さない溶媒は全く剥離能を示さなかった。また、2-chlorobenzylamine などのハロゲン化 benzylamine は、過去の最良剥離溶媒である benzylamine を上回る剥離能を示したことから、有効な化学構造の相乗効果がグラフェンの生産性向上に最も有効であることがわかった^[1]。この事実に基づき No.6 のような混合溶媒系を検討することで相乗効果が得られ、2-chlorobenzylamine と比較してもさらに高い剥離能を示した。当日はシュミレーションに基づいたグラフェンの剥離機構について報告する。

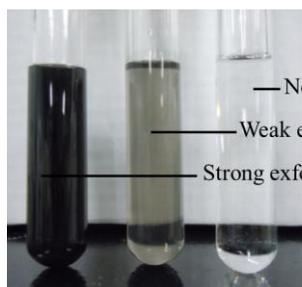


Fig. 1. Exfoliation of graphene using different solvents

Table 1. Productivity in graphene exfoliation

No.	Solvent	Productivity (mg/ml)
1	Benzylamine	0.2
2	Benzene	-
3	1,2-Dichlorobenzene	0.1
4	1,2,4-Trichlorobenzene	0.2
5	2-Chlorobenzylamine	0.5
6	Benzylamine / 1,2,4-Trichlorobenzene	0.6

[1] S. P. Economopoulos, G. Rotas, Y. Miyata, H. Shinohara, N. Tagmatarchis, *ACS Nano*, **2010**, *4*, 7499–7507

Establishment of efficient production method of graphene based on chemical exfoliation

Takuma Ikenaga, Toshiaki Taniike

School of Materials Science, Japan Advanced Institute of Science and Technology, 1-1 Asahidai, Nomi, Ishikawa 923-1292, Japan

Tel: +81-761-51-1630, Fax: +81-761-51-1635, E-mail: s1330005@jaist.ac.jp

A19

シクロデキストリンを用いた水溶液中における
ベンフルラリンの2光子イオン化(福井工大・工¹,福井工大院・工²)○佐々木美緒¹,竹下達哉²,笠羽祐太²,原道寛*^{1,2}

【緒言】近年、食の安全に注目が集まり、その中でも省農薬や有機農業などの関心が高まっている。そこで、本研究室では、これまでに農薬の一種であるメチルカーバメイト系殺虫剤(カルバリル(CA)、プロポクサー(MC))の2光子イオン化(TPI)を見出し、CAのイオン化量子収率(Φ_{ion})は蛍光寿命(τ)、MCの Φ_{ion} は溶媒和の安定化エネルギーに依存していることを報告している^{1,2)}。また、MCの Φ_{ion} はCAよりも小さい値を示したことも明らかにしている。MCの Φ_{ion} は τ との比較検討により τ の影響よりも溶媒和の安定化エネルギーの寄与が大きくCD空孔の内径の大きさに起因する包接錯体形成の影響が示唆されている。本実験では除草剤の一つであるベンフルラリン(Benf.; Fig.1(left))に注目し、環境負荷の低い水溶液中での光分解を検討するためにCDを用いて錯体形成(Benf.; Fig.1(right))を考慮した。

また、各種CD共存下の水溶液にレーザー光パルス照射によるレーザーフラッシュフォトリシス法を用い、 Φ_{ion} を算出し、TPIを検討した。また、 Φ_{ion} と τ の比較検討も行った。

【実験】 Benf.を含むアセトニトリル(AN)溶液(1.5×10^{-4} M)と α -、 β -、 γ -CDを含む各水溶液(H₂O) (10 mM)を1 : 9の体積比で混合し、サンプルとした。サ

ンプルの吸収スペクトルと蛍光スペクトルをそれぞれ分光光度計(HITACHI, U-3310)と蛍光分光光度計(Perkin Elmer, LS55)で測定し、蛍光寿命測定装置(HAMAMATSU, C11367)で τ を測定した。また、Nd:YAGレーザー光(266-nm, 20 mJ pulse⁻¹) (Spectra-Physics, GCR-130-10)を照射し、水和電子(e_{aq}⁻)の過渡吸収(Δ Abs.)を観測した。得られた Δ Abs.値より Benf.の Φ_{ion} を算出した。Benf.のイオン化ポテンシャル(IP)はサイクリックボルタンメトリー測定によって算出した。

【結果・考察】 α -CD(10 mM)共存下における Benf.の水溶液に対して 266 nm レーザー光を照射した結果、観測波長 720 nm に e_{aq}⁻に帰属される Δ Abs.が観測された。このことから Benf.の光イオン化が起こったと考えられる。しかし、Benf.のIPは6.4 eVであり、266-nmのエネルギー(4.7 eV)では、1.7 eV届かない。よって、Benf.の光イオン化は励起一重項状態を経た、2光子吸収、すなわち、TPIであることが示唆された。また、 β -、 γ -CD(10 mM)共存下における Benf.のTPIも観測された。併せて、 Φ_{ion} に与える τ の影響およびCDの濃度効果についても報告する。

【参考文献】 1) M. Hara, T. Takeshita, Y. Kasaba, *et. al*, Two-Photon Ionization of Carbaryl in the Presence of Cyclodextrin, *Memoris of Fukui Univ. of Tech*, **2014**, *44*, 208-214.

2) T. Takeshita, K. Kitabata, Y. Kasaba, M. Hara, Resonance Two-Photon Ionization of Propoxur in Cyclodextrin Aqueous Solution, *Memoirs of Fukui Univ. of Tech*, **2015**, *45*, 285-292.

Two-Photon Ionization of Benfluralin in the presence of Cyclodextrin in Aqueous Solution

Mio Sasaki¹, Tatsuya Takeshita², Yuuta Kasaba², Michihiro Hara*^{1,2}

Faculty of Environmental and Information Sciences, Fukui University of Technology¹

Graduate: Department of Applied Science and Engineering, Fukui University of Technology²

Fukui University of Technology Fukui, Gakuen 3-6-1, Japan

Tel: 0776-29-2446, Fax: 0776-29-2446, e-mail: hara@fukui-ut.ac.jp

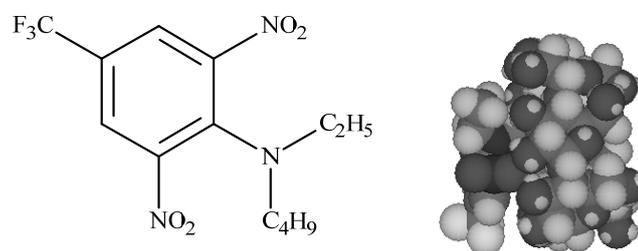


Fig.1 Molecular (left) and minimum energy (right) structures of complex of Benf. and α -CD.

(福井工大院・工) ○笠羽祐太, 竹下達哉, 原道寛*

【緒言】本研究室では、2光子イオン化(TPI)を光分解の一つとして用いるために、シクロデキストリン(CD)を用いた水溶液中における芳香族化合物を対象にTPIの検討を行ってきた。TPIは、分子の励起寿命に依存することや溶媒和の安定化エネルギーが重要な要因として見出されている。その中でCDとの包接錯体形成による寄与も大きく関与することを明らかにされている¹⁾。以前の研究によって、CD共存下における直鎖芳香族炭化水素(ビフェニル、*p*-ターフェニル(*p*-TP)、*p*-クォーターフェニル)のTPIを検討し、ベンゼン環3つの*p*-TPが最も高いイオン化量子収率(Φ_{ion})を示すことを見出している²⁾。また、*p*-TPの構造異性体である*o*-ターフェニル、*m*-ターフェニル(*m*-TP)を対象とした置換基効果において、*m*-TPのTPIが著しく低いことを見出した。本研究では、*m*-TPの類似構造として1,3,5-トリフェニルベンゼン(TPB; Fig.1)のTPIを検討し、*m*-TPのTPIと比較検討した。また、これまでのターフェニル(TP)誘導体を対象に Φ_{ion} と蛍光寿命(τ)との比較、立体障害の影響、置換基効果について系統的な検討も行った。

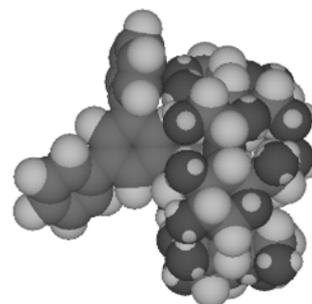


Fig.1 Minimum energy structure of TPB/ α -CD complexes by using MM2 calculation.

【実験】アセトニトリル(AN)にTPB(1.8×10^{-5} M)を溶解させ、各CD(α -、 β -、 γ -CD)水溶液(1, 10 mM)と1:9の体積比で混合することで、包接錯体を調製した。その後、吸収スペクトルと蛍光スペクトル、 τ をそれぞれ分光光度計(HITACHI, U-3310)、蛍光分光光度計(Perkin Elmer, LS55)、蛍光寿命測定装置(HAMAMATSU, C11367)で測定した。Nd:YAGレーザー光(266-nm, 5, 15 mJ pulse⁻¹; Spectra-Physics, GCR-130-10)を照射し、水和電子の過渡吸収(Δ Abs.)を観測した。得られた Δ Abs.値よりTPBの Φ_{ion} を算出した。

Table 1 Ionization quantum yields (Φ_{ion}) and fluorescence lifetime (τ) of TPB containing CDs (10 mM) in H₂O/AN (9:1 v/v).

CD (10 mM)	Φ_{ion} (%)	τ_1 (ns)	τ_2 (ns)	τ_{av} (ns)	A ₁ (%)	A ₂ (%)
α -CD	1.4 \pm 0.04	10.6	38.3	34.9	12.2	87.8
β -CD	18.1 \pm 0.7	10.9	37.7	33.6	15.3	84.7
γ -CD	7.4 \pm 0.1	8.4	36.4	30.1	22.6	77.4

【結果・考察】 α -、 β -、 γ -CD(10 mM)共存下TPB溶液の Φ_{ion} はそれぞれ、1.4%、18.1%、7.4%と算出された(Table 1)。*m*-TPのTPIと比較すると、 β -、 γ -CD共存下では Φ_{ion} が増大した。これは、ベンゼン環の数が増えたことに起因しており、TPBが溶媒に露出している表面積が*m*-TPより多く、溶媒和の安定化エネルギーの影響を受けたためであると考えられる。一方で α -CD共存下では Φ_{ion} が減少した。これは、TPB/ α -CDが1:2以上の包接錯体を形成している可能性が考えられ、溶媒和の安定化エネルギーの影響を*m*-TPよりも受けにくいと考えられる。濃度効果(10 mM \rightarrow 1 mM)においては、*m*-TPと異なり Φ_{ion} の変化はほぼ観測されなかった。併せて、TP誘導体のTPIを系統的に検討した結果も報告する。

【参考文献】 1) M. Hara, S. Tojo, K. Kawai, T. Majima, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 6 (2004) 3215. 2) 渡邊翔平、竹下達哉、原道寛、第30回シクロデキストリンシンポジウム講演要旨集2013, 240-241.

Resonance Two-photon Ionization of Terphenyl derivatives in the presence of Cyclodextrins
Yuuta Kasaba, Tatsuya Takeshita, Michihiro Hara*

Graduate: Department of Applied Science and Engineering, Fukui University of Technology
Fukui University of Technology, Gakuen 3-6-1, Fukui, 910-8505, Japan
Tel: 0776-29-2446, Fax: 0776-29-2446, e-mail: hara@fukui-ut.ac.jp

(福井工大・工¹, 福井工大院・工²)○長江理沙¹, 竹下達哉², 笠羽祐太², 原道寛*^{1,2}

【緒言】近年、地球温暖化や海面水位の上昇などの原因となる温室効果ガスの一つである二酸化炭素(CO₂)を有効利用する研究として、Ru 錯体を用いた CO₂ 還元反応や電子キャプチャーによる有機合成などが行われている。本研究室ではこれまで、シクロデキストリン(CD)共存下における芳香族分子の2光子イオン化(TPI)を検討してきた¹⁾。芳香族分子は一般的に環境汚染物質になる可能性のある難水溶性を示すため、CD で難水溶性を克服した。この CD は空孔内が疎水性で空孔外が親水性の物質で、食品添加物や医薬品などとして多く用いられている。本研究では、芳香族分子の中から *o*-Terphenyl(*o*-TP)を対象とし、TPI に与える CO₂ の効果を検討した。

【実験】アセトニトリルで溶解させた *o*-TP 溶液と CO₂ を含む水で溶解させた α -, β -, γ -CD 溶液を 1:9 の体積比でそれぞれ混合した。ここで、リファレンスとして CO₂ を含まない水溶液を用いたサンプルも調製した。その後、サンプルの吸収スペクトル・蛍光スペクトルをそれぞれ分光光度計(HITACHI, U-3310)、蛍光分光光度計(Perkin Elmer, LS55)を用いて測定し、同条件の溶液に対して、Nd:YAG レーザー(266-nm/9-20 mJ pulse⁻¹/Spectra-Physics : GCR-130-10)を用いて過渡吸収(Δ Abs.)を観測した。レーザー励起後 1.5 μ s の Δ Abs. 値を用いて *o*-TP のラジカルカチオン生成収率(Y_{rc})・ラジカルカチオン生成量子収率(Φ_{rc})・水和電子生成収率(Y_{eap})・水和電子生成量子収率(Φ_{eap})を算出した。

【結果・考察】CO₂ を含む α -CD 共存下、各 *o*-TP 溶液に 266-nm レーザー光を照射後、*o*-TP のラジカルカチオンと水和電子に帰属される Δ Abs. ($\lambda=600$ nm, 720 nm)がそれぞれ観測された。これは、以前に報告した空気飽和下の α -CD 共存下 *o*-TP と同様に、TPI が起こっていると示唆された。同様に、 β -, γ -CD 共存下、各 *o*-TP 溶液においても観測された。このことから、CO₂ を含む各 CD 共存下 *o*-TP 溶液での光イオン化が示唆され、 Y_{rc} 、 Φ_{rc} 、 Y_{eap} 、 Φ_{eap} を算出した。ここで、CO₂ を含まない場合と含む場合で、 α -CD 共存下において、*o*-TP の Φ_{rc} は約 5% の差異がみられたのに対して、 Φ_{eap} は約 30% の差異がみられた。このように Φ_{rc} がほぼ変わらなかったことに対して、 Φ_{eap} は CO₂ 共存下において差異が示された。これは、光イオン化によって生じた電子が CO₂ にキャプチャーされたためと考えられる。よって、*o*-TP の TPI に与える CO₂ の効果が示唆された。併せて、 Y_{rc} 、 Y_{eap} を含む β -CD および γ -CD 共存下の検討結果も報告する。

【参考文献】(1)M.Hara, Y.Kasaba, S.Watanabe, T.Takeshita, "Two-Photon Ionization of *o*-terphenyl in the presence of Cyclodextrin", *Memoirs of Fukui University of Technology*, **2014**, *44*, 201-207.

Two-Photon ionization of *o*-terphenyl in the presence of Cyclodextrin in CO₂ saturated solution.

Risa Nagae¹, Tatsuya Takeshita², Yuta Kasaba², Michihiro Hara*^{1,2}

Faculty of Environmental and Information Sciences, Fukui University of Technology¹

Graduate: Department of Applied Science and Engineering, Fukui University of Technology²

Fukui University of Technology Fukui, Gakuen 3-6-1, Japan

Tel: 0776-29-2446, Fax: 0776-29-2446, e-mail: hara@fukui-ut.ac.jp

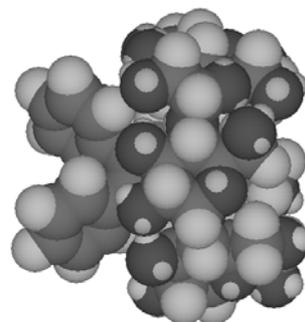
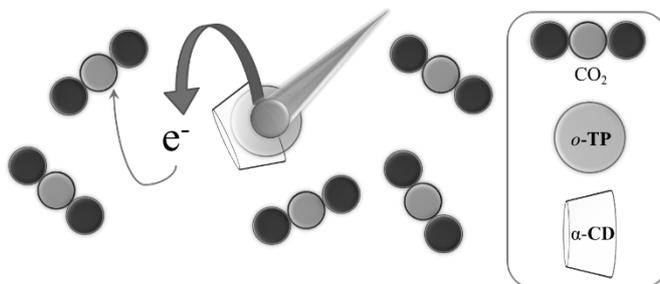


Fig.1 Minimum energy structures of *o*-TP/ α -CD complexes calculated by MM2.



Scheme 1 Model of electron-capture by CO₂ effect.

(福井工大・工¹,福井工大院・工²)○矢野篤¹,竹下達哉²,笠羽祐太²,原道寛*^{1,2}

【緒言】 フォトクロミズムとは、光照射によって単一の化学種における分子量が不変のまま、吸収スペクトルの異なる二つの状態間において可逆的光異性化が生じることであり、近年、光記録材料や光スイッチなどへの応用研究が盛んに行われている。本研究室では、紫外光を用いたレーザーフラッシュフォトリシス法によるシクロデキストリン(CD)共存下におけるスピロピラン誘導体の 2 光子イオン化(TPI)を報告しており、また、CD の包接効果によって異性化しやすい状態をつくることでイオン化量子収率(Φ_{ion})が増大することを報告している¹⁾。本研究では、他のスピロピラン誘導体より立体障害の大きいメトキシ基を有する、1,3,3-Trimethylindolino-8'-methoxybenzopyrylospiran : (SPMt)を対象とし、各種 CD 共存下における TPI²⁾のメカニズムを検討した。

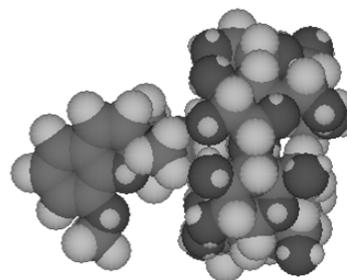


Fig.1 Minimum energy structures of SPMt/ α -CD complex.

【実験】 アセトニトリルで溶解させた SPMt 溶液と水で溶解させた α -, β -, γ -CD(1, 10 mM)をそれぞれ 1:9 の体積比で混合した。調製した溶液の吸収・蛍光スペクトルをそれぞれ分光光度計(HITACHI, U-3310)、蛍光分光光度計(Perkin Elmer, LS55)を用いて測定し、同条件の溶液に対して、Nd:YAG レーザー(266-nm/20 mJ pulse⁻¹/Spectra-Physics : GCR-130-10)を用いて水和電子の過渡吸収(Δ Abs.)を観測した。レーザー励起 1.5 μ s 後の値を用いて SPMt の Φ_{ion} を算出した。SPMt のイオン化ポテンシャル(IP)はサイクリックボルタンメトリー測定(ALS/CHC Instruments Electro chemical Analyzer Model 600B)を用いて算出した。

【結果・考察】 各 CD 共存下 SPMt に、Nd:YAG レーザー光照射後、720 nm に水和電子の Δ Abs. が観測されたことから、SPMt の光イオン化を示している。266-nm レーザー光照射により 1 光子(4.7 eV)を吸収し、励起一重項状態(3.7 eV)が生じるが、1 光子では SPMt の IP(6.3 eV)には 1.6 eV 届かないため、エネルギー的に 2 光子以上でイオン化したことが示唆された。すなわち、SPMt の TPI が示唆される。266-nm レーザー光照射による α -, β -, γ -CD(10 mM)共存下における SPMt の Φ_{ion} はそれぞれ 0.71%, 0.29%, 0.64%と算出された。各 CD 共存下における SPMt の Φ_{ion} は CD の内径の大きさに起因する溶媒和安定化エネルギーの影響が示唆される。また、各 CD(1 mM)共存下 SPMt の Φ_{ion} はそれぞれ 1.0%, 2.2%, 1.5%と算出され、CD 濃度の減少と共に Φ_{ion} が増大した。これは、CD 濃度の減少に伴って溶液中の SPMt が溶媒和安定化エネルギーの影響を受けやすくなったためと示唆される。

【参考文献】 (1) M. Hara, T. Takeshita, T. Inai, S. Watanabe, T. Kawabata, M. Miwa, *Memoirs of Fukui University of Technology*, **2013**, *43*, 325-330. (2) Tatsuya Takeshita, Michihiro Hara, *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, **2015**, *310*, 180-188.

Two-Photon ionization of Spiropyran derivative in the solution Cyclodextrin

Atsushi YANO¹, Tatsuya TAKESHITA², Yuuta KASABA², Michihiro HARA*^{1,2}

Faculty of Environmental and Information Sciences, Fukui University of Technology¹

Graduate: Department of Applied Science and Engineering, Fukui University of Technology²

Fukui University of Technology Fukui, Gakuen 3-6-1, Japan

Tel: 0776-29-2446 , Fax: 0776-29-2446 , e-mail: hara@fukui-ut.ac.jp

(金沢大院自然) ○瀧澤直樹, 大橋竜太郎, 井田朋智, 水野元博

【序論】難溶性で結晶化が困難なタンパク質の立体構造解析は X 線結晶構造解析や溶液 NMR といった手法では困難であるため、粉末試料の測定が可能である固体 NMR を用いた解析法の開発が進められている。固体 NMR を用いた手法の中で用いられているものの一つに多スピン系で遠い炭素間の相関を得ることができる DARR 法^[1]があるが、2 スピンの状態の緩和（ゼロ量子緩和）の影響により精度のよい距離情報は得られなかった。本研究では距離精度向上のため ^{13}C で標識されたアラニンとロイシンについてゼロ量子緩和を別の固体 NMR 測定から求めることで炭素間距離のみを変数として解析を行い、その精度の検討を行った。

【実験】2 スピンを ^{13}C 標識した 2,3- $^{13}\text{C}_2$ -L-Ala (Fig. 1) の粉末を試料として固体 NMR 測定を行った。4 mm 試料管に試料を入れ、10 kHz のマジック角回転(MAS) の下で測定を行った。磁化の混合時間 τ_m を変化させ、DARR 法による 2 次元交換 NMR 測定を行い、交差ピーク強度の混合時間変化について実測値と計算値の RMSD を求め、距離の最適値を求めた。また、1,2-L-Leu についても同様の実験を行った。

【結果】距離解析の結果、標識されたメチン基、メチル基の炭素間の距離は 1.59 Å となった。これは、X 線構造解析によって得られた距離(1.53 Å)^[2]と近い値であり、本手法の妥当性を示すものであると考えられる。

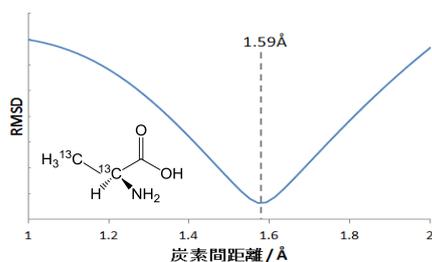


Figure 1. 2,3- $^{13}\text{C}_2$ -L-Ala の構造式と炭素間距離に対する実測と計算の交差ピーク強度の RMSD 変化

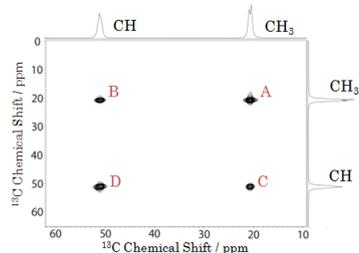


Figure 2. 2,3- $^{13}\text{C}_2$ -L-Ala の 2D スペクトル

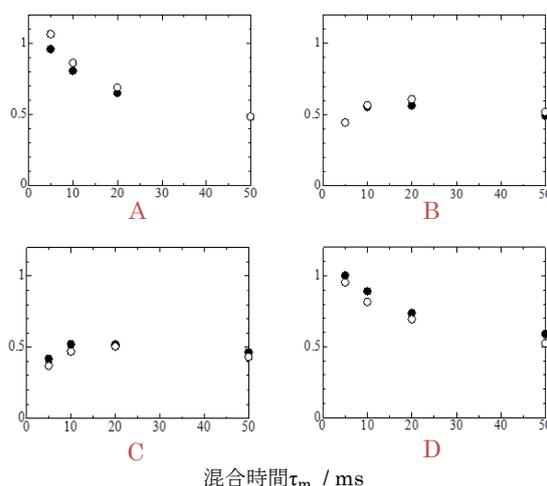


Figure 3. 2D スペクトルの各ピーク強度の混合時間変化 (黒い丸が実測値、白い丸が計算値)

[1] K. Takegoshi, Shinji Nakamura, Takehiko Terao, *J. Chem. Phys.* **118**, 2325 (2003)

[2] H. J. Simpson Jr, R. E. Marsh, *Acta Cryst.* **20**, 550 (1966)

Carbon-Carbon distance determination using solid-state two-dimensional exchange NMR

Naoki Takizawa, Ryutaro Ohashi, Tomonori Ida, Motohiro Mizuno

Graduate school of Natural Science and Technology, Kanazawa University, Kanazawa 920-1192, Japan

Tel: 076-264-5924, e-mail: naotakizawa@gmail.com

(福井工大・工¹,福井工大院・工²)○武部朋浩¹,笠羽祐太²,竹下達哉²,原道寛*^{1,2}

【緒言】芳香族化合物はナノカーボン材料¹⁾、エレクトロルミネッセンスやトランジスタの様な有機デバイス材料²⁾として使用されており、デバイスの耐久性や性能の向上のため様々な誘導体が合成されている。その一方で、難水溶性や耐候性など環境負荷へリスクを与える可能性のある特性を有している。本研究室では、環境負荷へのリスクを低減することを目的として、シクロデキストリン(CD)の包接効果を用いた水への可溶化、レーザーフラッシュフォトリシス法を用いた光分解(イオン化)による無害化を検討してきた³⁾。また、CD共存下における芳香族化合物のイオン化量子収率(Φ_{ion})がエキシマーの形成、溶媒和の安定化エネルギー、蛍光寿命(τ)などによって変化することを見出している。本研究では、芳香族化合物の中でも複数のベンゼン環がC-C結合で連結した直鎖芳香族化合物(SCAH, Fig.1)を対象にCD水溶液中におけるレーザー2光子イオン化(TPI)の検討を行った。また、SCAHはベンゼン環を5つ有する

-quinquephenyl (*p*-QPh)を対象とした。

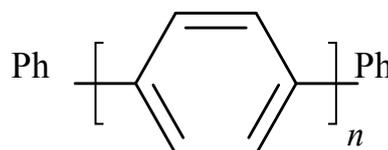


Fig.1 Molecular structure of typical SCAH.

【実験】*p*-QPhと α -, β -, γ -CD (1, 10 mM)との包接錯体を水(H₂O)とアセトニトリル(AN)の混合溶媒(9:1 v/v)中で調製し、包接錯体の吸収スペクトル・蛍光スペクトルをそれぞれ分光光度計(HITACHI, U-3310)、蛍光分光光度計(Perkin Elmer, LS55)を用いて測定した。また、蛍光寿命測定装置(HAMAMATSU, C11367)で τ を測定した。その後、Nd:YAGレーザー第四高調波(266-nm/20 mJ pulse⁻¹/Spectra-Physics: GCR-130-10)を用いて水和電子(e_{aq}^-)の過渡吸収($\Delta Abs.$)を観測した。レーザー励起直後から1.5 μ sの $\Delta Abs.$ 値を用いて Φ_{ion} を算出した。イオン化ポテンシャル(IP)はサイクリックボルタンメトリー測定によって算出した。

【結果・考察】*p*-QPhをH₂O/AN(9:1 v/v)溶液へ添加した結果、溶液は白濁した。しかし、そこへ各CDを添加することで白濁のない溶液を作製することが出来た。このことから、*p*-QPhと各CDとの包接錯体が示唆された。その包接錯体に266-nmレーザー光を照射した結果、観測波長720 nmにおいて $\Delta Abs.$ が観測された。これは、 e_{aq}^- の $\Delta Abs.$ に帰属していると考えられる。しかし、*p*-QPhのIPは6.3 eVであり、266-nmの1光子分のエネルギー(4.7 eV)ではイオン化は不可能である。このことから、励起一重項状態から高励起状態を経た2光子吸収、すなわちTPIが起こったことが示唆された。CDの空孔サイズ及び濃度効果における Φ_{ion} の変化、ベンゼン環が6つの*p*-sexxyphenylについても併せて検討した結果を報告する。

【参考文献】1) H. Omachi, T. Nakayama, E. Takahashi, Y. Segawa, K. Itami, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 572. 2) Review: B. Luessem, M. Riede, K. Leo, *Phys. Org. Semicon. (2nd Edition)* **2012**, 427. 3) M. Hara *et al.*, *International Journal of Photoenergy*, **2013**, *2013*, Article ID 374180.

Two-photon ionization of straight-chain aromatic compound in the presence of cyclodextrin.

Tomohiro Takebe¹, Yuuta Kasaba², Tatsuya Takeshita², Michihiro Hara*^{1,2}

Faculty of Environmental and Information Sciences, Fukui University of Technology¹

Graduate: Department of Applied Science and Engineering, Fukui University of Technology²

Fukui University of Technology, Gakuen 3-6-1, Fukui, 910-8505, Japan

Tel: 0776-29-2446, Fax: 0776-29-2446, e-mail: hara@fukui-ut.ac.jp

(北陸先端大院マテリアル) ○Le Hoang Linh, Toshiaki Taniike

[Introduction] Recently, graphene has attracted great attention in gas/liquid separation with promising efficiency. Although nanoporous single layer graphene can show excellent selective permeability in desalination based on the size sieving mechanism in theoretical calculation, large-scale production of the monolayer graphene with homogenous pores in size is still a challenge. Graphene oxide (GO) laminates have been the most interesting membranes with their great impermeation to all molecules apart from H₂O caused by oxidized groups between graphene crystals.^[1] This research aims to explore the chemoselectivity of graphene laminates in filtration and separation applications through Bingel reaction to introduce X-functional groups (diethylmalonate groups) on the pristine graphene (Fig. 1).

[Experimental] Graphene was exfoliated from graphite in orthodichlorobenzene by ultra-sonication. The Bingel reaction was conducted with the graphene solution, 1,8-diazabicyclo [5.4.0] undec-7-ene and diethylbromomalonate. The functionalized graphene was dispersed in methanol to make a laminate by vacuum filtration method on an AAO membrane as a support and followed by repetitive filtration experiments with hexane, acetone and DI water.

[Results and discussion] FTIR and TGA methods were used to confirm the immobilization of diethylmalonate groups on the pristine graphene. The laminate (approximately 3 μm) showed a distinct permeability difference among hexane, acetone and water (Fig. 2). The trend of the flux through this laminate was opposite to that through GO laminates. It might be due to the less hydrophilic capillaries walls of the functionalized graphene compared with that of GO. The explanation about this unique chemoselectivity of the functionalized graphene laminates will be further examined to apply it into filtration and separation processes.

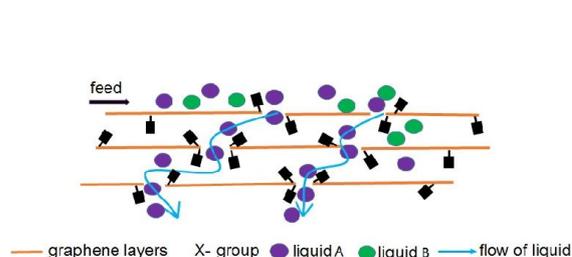


Fig. 1. Functionalized graphene laminate

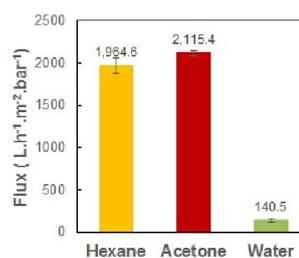


Fig. 2. Flux of solvents through the laminate

[1] R. Nair, H. Wu, P. Jayaram, I. Grigorieva, A. Geim, *Science*, **2012**, *335*, 442-444.

Synthesis of functionalized graphene and its application to chemoselective membrane materials

Le Hoang Linh, Toshiaki Taniike

School of Materials Science, Japan Advanced Institute of Science and Technology, 1-1 Asahidai, Nomi, Ishikawa 923-1292, Japan

Tel: +81-761-51-1630, Fax: +81-761-51-1635, E-mail: s1430084@jaist.ac.jp

【緒言と目的】

有機リン系農薬パラチオンは人体に有害であるため、日本ではすでに使用禁止となっているが、一部の国では未だに認められている。よって、輸入農産物に対するパラチオンの簡便で迅速な検出法のニーズがある。我々はすでに、有機リン加水分解酵素(OPH)を表層に発現した組み換え酵母(MT8-1(OPH))を作製し、パラチオンを *p*-ニトロフェノールに加水分解できることを報告している。本研究の目的は、図 1 に示すような検出スキームでニトロレダクターゼ(NIR)固定電極を用いて、パラチオンを電気化学的に検出することにある。

【実験方法】

図 2 に示した測定系を用いてパラチオンの検出を行った。電極は GC カーボン(BAS: 内径 6 mm) を使用し、NIR(SIGMA:10 Unit)を固定後、透析膜を用いて被覆した。セルに 10 mM の NADPH、OD₆₀₀=1.0 の OPH 表層発現酵母を含む Tris-HCl 緩衝液(pH7)1.0 mL を加え、電極に 0.2 V (Ag/AgCl sat. KCl) 印加し、電流-時間曲線をモニターした。電流応答が安定した所で、0.05 mM になるようにパラチオンを加えた。また、OPH 表層発現していない酵母(MT8-1)を用いた条件と MT8-1(OPH)のみの条件でも測定を行った。

【結果と考察】

各条件下での電流-時間曲線を図 3 に示した。MT8-1(OPH)と NIR が共存している条件で、0.05 mM のパラチオンに対し、ピーク電流が 750 nA であることが確認できた。なお、MT8-1 を用いた条件では 60 nA 程度であり、MT8-1(OPH)のみの条件でも同様な結果であった。他の条件に比べて 10 倍程度の電流応答が見られることが分かった。現在、パラチオンに対する検量線を作製中である。

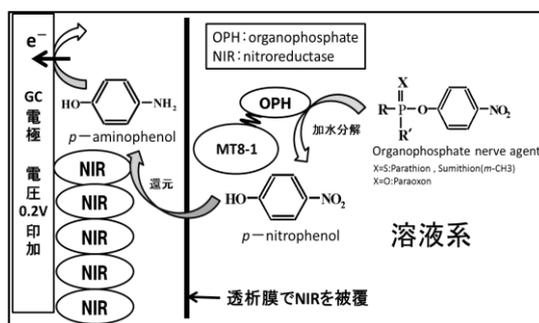


図 1. パラオキシンの検出スキーム

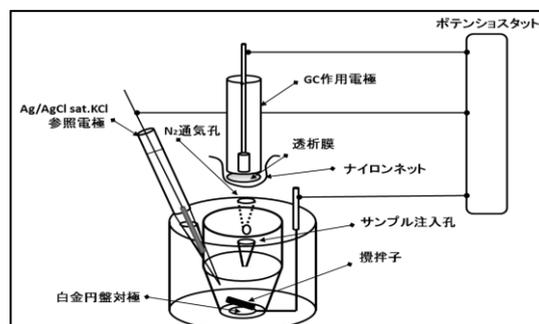


図 2. 測定系の概略図

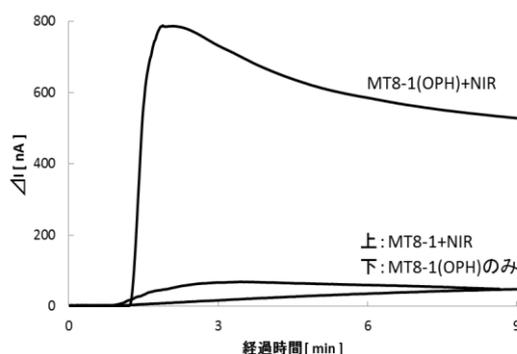


図 3. パラチオンの電流応答

Construction of detection system using surface OPH displayed yeast cell for organophosphorus compounds

Kazuya Matsuura, Katsumi Takayama

National Institute of Technology, Fukui College, Advanced Engineering Course, Fukui 916-8507, Japan

Tel: 090-2830-4290, e-mail: mastuura.fnct@gmail.com

(金沢大院・自然科学) ○坂江広基, 永谷広久, 井村久則

【緒言】電気化学的に分極された液液界面 (ITIES) における薬剤分子の分配特性は薬理活性を評価するために重要である。デンドリマーは規則的に制御された分子構造を持つ多分岐高分子化合物であり、分子包接機能や分子内空孔のナノ反応場としての特異性が注目されている。最近、我々は、液液界面においてアミノ末端ポリアミドアミン (PAMAM) デンドリマーと水溶性のアニオン性ポルフィリンに対する分子包接挙動と界面反応機構について分光電気化学的に研究した[1]。本研究では、デンドリマーを分子カプセルとして用いる高機能なドラッグデリバリーシステム (DDS) の開発の基礎検討として、イオン性の薬剤分子と PAMAM デンドリマーの溶液内相互作用と界面反応機構を検討した。

【実験】薬剤分子としてカチオン性のジピリダモール (DIP) とプロプラノロール (PPL)、アニオン性のワルファリン (WAR) を用いた。これらの薬剤分子と第4世代 (G4) あるいは第3.5世代 (G3.5) PAMAM デンドリマー共存下の吸収・蛍光スペクトル測定から、水溶液中における相互作用を検討した。また、四電極式ポテンシオスタットを用いて水/1,2-ジクロロエタン (DCE) 界面を分極し、電位変調蛍光 (PMF) 分光法[2]を用いて界面におけるデンドリマーと薬剤分子の会合挙動およびイオン移動反応機構を分光電気化学的に測定した。

【結果と考察】水溶液中における WAR の蛍光強度は G4 デンドリマーの共存によって増大し、DIP の蛍光極大波長はアニオン性の G3.5 デンドリマー共存下でわずかに短波長シフトした。液液界面におけるサイクリックボルタンメトリーから、薬剤分子のイオン移動電位の pH 依存性を解析し、相間分配挙動を評価した。WAR 系ではデンドリマー共存下であっても電流応答に明瞭な変化は観測されなかったが、DIP と PPL のイオン移動応答の電流値はアニオン性の G3.5 デンドリマーが共存することで減少した。PMF 測定から、pH 2.1 における DIP の有機相側での界面吸着はカチオン性の G3.5 デンドリマーとの静電反発によって妨げられることが示唆された。さらに、pH 7.2 における G3.5 デンドリマー共存系の DIP に対する PMF 応答は、 $\Delta^w\phi > 0$ V において DIP 単独系と比較して広い電位領域で応答が得られた。以上の結果から、イオン性薬剤分子はデンドリマーと相互作用し、デンドリマーの共存によって界面反応機構が変化することが明らかになった。

[1] H. Sakae, H. Nagatani, K. Morita, H. Imura, *Langmuir*, **30** (2014) 937.

[2] H. Nagatani, T. Sagara, *Anal. Sci.*, **2007**, 23, 1041.

Ion Association of Bio-Related Species with Dendritic Molecules at Liquid|Liquid Interfaces

Hiroki Sakae, Hirohisa Nagatani, Hisanori Imura

Division of Material Sciences, Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University,
Kakuma-machi, Kanazawa 920-1192, Japan

Tel: 076-264-5692, e-mail: nagatani@se.kanazawa-u.ac.jp

(金沢大院自然) ○遠藤宏樹, 永谷広久, 井村久則

【緒言】 二種の混じり合わない溶液の界面で生じる酸素還元反応では、テトラフェニルポルフィリン (H_2TPP) とその金属錯体がプロトンの促進移動反応を生じ、触媒として作用することが知られている¹。 H_2TPP によるプロトンの促進移動反応では、モノプロトン付加体 (H_3TPP^+) の関与が示唆されているが、これを直接測定した例は報告されていない。そこで本研究では、遠心液膜 (CLM) 法²によって形成した二相液膜系の界面電位差を共通イオンの濃度によって制御し、プロトン移動反応に伴う化学種の変化を、分光学的に *in situ* 測定した。

【実験】 水相と 1,2-ジクロロエタン (DCE) 相の共通イオンとしてテトラプロピルアンモニウム ($\Delta w_0\phi^\circ = -0.09$ V) またはテトラフェニルボレート ($\Delta w_0\phi^\circ = 0.364$ V) を用い、水/DCE 界面のガルバニ電位差 ($\Delta w_0\phi$) を制御した。CLM 法では、二相を封入した円筒形ガラスセルを高速回転させて二相液膜系 (水層 183 μm , DCE 層 180 μm) を形成し、透過吸収スペクトルと吸光度の経時変化を CCD 分光器で測定した。

【結果と考察】 電気化学測定から H_2TPP とその金属錯体 ($NiTPP$, $CuTPP$, $ZnTPP$) のパーティションダイアグラムを測定した。促進移動による電流値から、プロトンとの反応性は $H_2TPP > CuTPP > NiTPP > ZnTPP$ であることを確認した。そこで、反応性の最も高い H_2TPP を用いてガルバニ電位差制御下の CLM 測定を行った。 H_3TPP^+ が生じる分極条件 (pH 3.0, $\Delta w_0\phi = 0.3$ V) で CLM スペクトルを測定した結果を Fig. 1 に示す。ガルバニ電位差を制御することによってスペクトル形状が明らかに変化した。DCE 相における H_2TPP と 2プロトン付加体 (H_4TPP^{2+}) の Soret 帯はそれぞれ 417 nm と 447 nm であるが、 $\Delta w_0\phi = 0.3$ V に制御したスペクトルは 417 nm 付近のピークに加えて 430 – 440 nm にブロードな応答を示した。このことから、界面電位差を制御することによって界面領域で生成した反応種のスペクトルを直接測定できることが示された。さらに、金属錯体についても同様に界面反応機構を検討した。

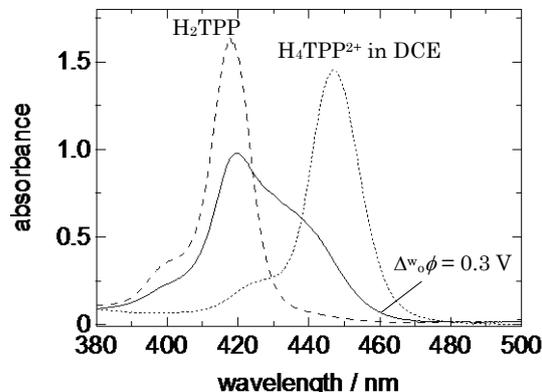


Fig. 1 CLM spectra measured for H_2TPP system at pH 3 and H_4TPP^{2+} in DCE.

【参考文献】

- [1] Hatay, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131(37), 13453; *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132(39), 13733.
[2] H. Nagatani, H. Watarai, *Anal. Chem.* **1998**, 70, 2860.

Spectroscopic Analysis of Hydrophobic Porphyrins-Assisted Proton Transfer at Liquid|Liquid Interfaces

Hiroki Endo, Hirohisa Nagatani, Hisanori Imura

Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University, Kakuma 920-1192, Japan

Tel: 076-264-5692, Fax: 076-264-6059, e-mail: nagatani@se.kanazawa-u.ac.jp

(金沢大院・自然科学¹, 福島大・環放研², GLサイエンス³)○若林友弥¹, 澤井 光¹, 地井直行¹, I. M. M. Rahman²,
古庄義明³, 牧 輝弥¹, 長谷川 浩¹

【緒言】 金や白金族元素は、装飾品に好まれる高価格な金属原料であるとともに、優れた導電性、耐食性、触媒活性などの化学的性質から先端産業に不可欠な工業原料である。天然資源の乏しい我が国では、レアメタル資源の安定供給に向けた戦略的な取り組みが進められており、廃棄物や工業廃水からの回収効率の向上が求められている。大環状物質をガラスゲル担体などに化学結合させた超分子型固相抽出材は、水素結合、静電的相互作用、配位結合等の多点相互作用により金属イオンを捕集し、高い元素選択性や強い錯生成力を有する。本研究では、超分子型固相抽出材を用いた固相抽出において、Au, Pd, Pt の抽出挙動及び分離について検討した。

【実験】 超分子型固相抽出材として、MetaSEP AnaLig® PM-01, 02, 03, 05, 06, 07, 08, 09, 10, Pd-01, 02, 03 (0.5 g / 3 mL, GLサイエンス)を用いた。試料溶液は各 1 g / L の Au(III), Pd(II), Pt(IV)標準溶液を希釈し調整した。6 M HCl 6 mL, 0.1 M buffer 50 mL を用いてカラムをコンディショニングした後、試料溶液 3 mL を通液し固相抽出を行った。精製水 3 mL で洗浄後、1 M チオ尿素 + 0.5 M HCl 3 mL を通液し目的金属を逆抽出した。試料中の各金属濃度を ICP-AES(Thermo Fisher Scientific, iCAP 6300)を用いて定量し、抽出率を求めた。

【結果と考察】 15 μ M Au(III), Pd(II), Pt(IV)混合溶液を用いて抽出率に対する pH 依存性の検討を行った。pH 2 - 4 において、PM-05, Pd-03 カラムでは Au(III), Pd(II)の抽出率は 95 %以上、Pt(IV)の抽出率は 12 %以下であった。官能基である大環状物質が認識するイオンサイズに適合した Au(III), Pd(II)のみが保持されたと考えられる。その他のカラムでは Au(III), Pd(II), Pt(IV)の抽出率は 90 %以上であり、分離は困難であった。

1 M HCl 酸性条件下の 0.5 mM Au(III), Pd(II), Pt(IV)混合溶液を用いて最大吸着量を求めた。PM-05 では 140 mL 以上の通液量において一度保持された Au(III)が Pd(II)に置換され、Pd(II)吸着量 0.22 mmol/g で平衡に達した。以上より、超分子型固相抽出材を用いて Au(III), Pd(II), Pt(IV)の相互分離が可能であることが示唆された。

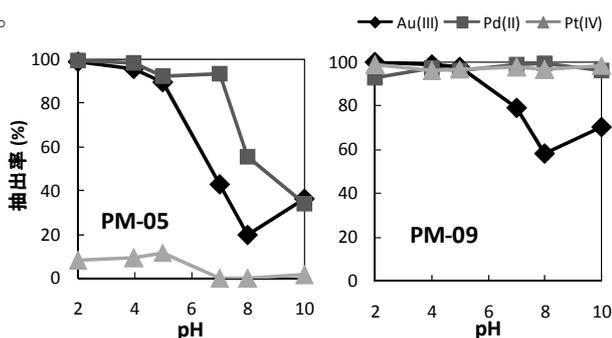


Figure 各 pH における Au(III), Pd(II), Pt(IV)抽出率

Separation of gold (III), palladium (II) and platinum(IV) in aqueous matrix with a macrocycle immobilized solid phase extraction system

Tomoya Wakabayashi, Hikaru Sawai, Naoyuki Jii, I. M. M. Rahman, Yoshiaki Hurusho, Teruya Maki, Hiroshi Hasegawa*

Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University, Kakuma-machi, Kanazawa 920-1192, Japan

*Tel: 076-234-4792, Fax: 076-234-4792, e-mail: hhiroshi@se.kanazawa-u.ac.jp

(金沢大院・自然科学) ○山本 翔, 永谷広久, 森田耕太郎, 井村久則

【緒言】二種の混じり合わない溶液の境界領域である液液界面は、化学種の相間移動や吸着反応などが界面電位差に依存して生じる二次元特異反応場である。界面に吸着した化学種の配向性は、界面領域で生じる不均一反応の機構や反応速度論に大きな影響を与えることが知られている。そこで本研究では、偏光変調全内部反射蛍光分光法 (PM-TIRF) を用いて、液液界面における吸着性が報告されている水溶性ポルフィリン、*meso*-tetrakis(*p*-sulfonatophenyl)porphyrin (H_2TPPS^{4-}) と protoporphyrin IX (H_2PP^{2-}) の吸着状態と分子配向の電位依存性を研究した。 H_2PP^{2-} の系では、高い界面活性を示すリン脂質を添加することで液液界面に生体膜のモデル反応場を構築し、膜表面における H_2PP^{2-} のポルフィリンの吸着状態も評価した。

【実験】四電極式ポテンシオスタットを用いてポルフィリンを含む水相と 1,2-dichloroethane (DCE) 相のガルバニ電位差 ($\Delta^w\phi$) を制御した。 H_2PP^{2-} 系では、1,2-dimyristoyl-*sn*-glycero-3-phosphocholine (DMPC) の DCE 相への添加の影響も検討した。PM-TIRF 測定では、液液界面に励起光 (cw laser, 404 nm) を全内部反射条件で入射した。励起光の偏光状態は、液晶移相子を用いて 13 Hz で変調した。界面に対して 90° (p 偏光) と 0° (s 偏光) の励起光によって得られた蛍光強度の差 ΔF^{p-s} ($=F^p - F^s$) をロックインアンプで検出し、 ΔF^{p-s} の電位依存性および蛍光波長依存性を解析した。

【結果と考察】 H_2TPPS^{4-} に対する PM-TIRF 応答は、 $\Delta^w\phi > 0$ で $\Delta F^{p-s} < 0$ の応答を示し、水相側の界面で吸着した H_2TPPS^{4-} は界面に対して水平に近い配向で界面吸着していることが示唆された。 $\Delta^w\phi > 0$ で評価した H_2TPPS^{4-} の配向角は、界面の垂直方向に対して $65^\circ \pm 1^\circ$ であった。 H_2PP^{2-} 系では、PM-TIRF 応答は $\Delta^w\phi > 0$ V で $\Delta F^{p-s} > 0$ となり、吸着配向角は $48^\circ - 52^\circ$ であった。 $\Delta^w\phi = -0.11$ V で測定した PM-TIRF スペクトルにおける 633 nm 付近の正の応答と 650–700 nm の負の応答は、それぞれ界面に対して垂直に近い配向で吸着している単量体と、水平に近い配向で吸着している J 会合体の二つの化学種が界面に存在することを示している (Fig. 1, 実線)。一方、10 μ M DMPC 共存下の PM-TIRF スペクトル (Fig. 1, 点線) では、主に単量体の H_2PP^{2-} に関する応答が観測されたことから、DMPC が H_2PP^{2-} の配向性と会合体形成に影響を与えることが示唆された。

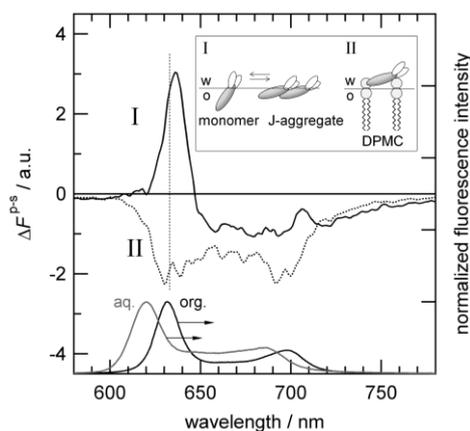


Fig. 1 PM-TIRF spectra for H_2PP^{2-} adsorbed at the water/DCE interface ($\Delta^w\phi = -0.11$ V).

Spectroelectrochemical Characterization of Anionic Porphyrins Adsorbed at Liquid|Liquid Interfaces Studied by Polarization-Modulation Total Internal Reflection Fluorescence Spectroscopy

Sho Yamamoto, Hirohisa Nagatani, Kotaro Morita and Hisanori Imura.

Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University, Kakuma, Kanazawa 920-1192, Japan

Tel: 076 264 5692; FAX: 076 264 6059; E-mail: nagatani@se.kanazawa-u.ac.jp

(金沢大院・自然科学) ○佐伯匡哉 森田耕太郎 永谷広久 井村久則

【緒言】液体膜による分離・濃縮は、溶媒抽出法の応用として研究されてきた。含浸型液体膜(SLM)は、抽出試薬を溶かした有機相を高分子膜に含浸させたものであり、これを供給相と受容相の二種類の水相で挟むことによって、供給相中の金属イオンは SLM 内の抽出試薬で抽出され、受容相側で逆抽出されて輸送される。本研究では、当研究室で見出されたランタノイドイオン(Ln^{3+})に対し高い抽出効率と分離効率をもつ協同効果抽出系を液体膜輸送に用いた。有機溶媒として *o*-ジクロロベンゼン(DCB)、酸性キレート試薬として 4-イソプロピルトロポロン(Hipt)、中性配位子として 4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン(dpp)、イオン対試薬として NaClO_4 を用いて、 Ln^{3+} の輸送機構をバッチ法と比較し、考察した。

【実験】供給相として NaClO_4 を含む水相、受容相として硫酸を含む水相、SLM の有機相として Hipt と dpp を含む DCB 溶液を調製した。SLM は細孔径 0.45 μm 、厚さ 125 μm のポリビニリデンフロリド製の高分子膜に 0.1 mL の有機相を含浸させて調製した。実験開始時に供給相に Ln^{3+} を添加し、両水相を攪拌した。一定時間ごとに水相から試料を採取し、アルセナゾ III 吸光度法、あるいは ICP 質量分析によって Ln^{3+} 濃度を測定し、 Ln^{3+} の輸送率と輸送速度定数 k_{obs} を求めた。

【結果と考察】本抽出系において、 Ln^{3+} はイオン対 $[\text{Ln}(\text{ipt})_2(\text{dpp})_2]\text{ClO}_4$ あるいは付加錯体 $[\text{Ln}(\text{ipt})_3(\text{dpp})]$ として抽出されるので、抽出試薬濃度、 ClO_4^- 、供給相の pH が Ln^{3+} の k_{obs} に与える影響を検討した。Fig.1 に La^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Lu^{3+} の $\log k_{\text{obs}}$ と pH の関係を示す。Hipt のみで輸送したときと dpp を共存させたときを比較すると k_{obs} に大きな差が生じ、協同効果があることが確かめられた。供給相に ClO_4^- を加えると、いずれの Ln^{3+} でも k_{obs} の上昇がみられ、イオン対抽出種の寄与があることが分かる。 k_{obs} は供給相の pH の上昇とともに大きくなり、一定の値に近づくことが分かった。これは低 pH 領域では液体膜内での錯体の拡散が律速過程となり、 k_{obs} は Ln^{3+} の分配比(D)の大きさに支配されるが、高 pH 領域では D は十分に大きく、供給相と液体膜界面での Ln^{3+} の拡散が律速段階となり、 D に依存しなくなるためと考えられる。Hipt、dpp の両方の濃度を $[L]$ とすると、 $\log k_{\text{obs}}$ vs $\log[L]$ プロットは傾き 4 の直線となり、また、 $\log k_{\text{obs}}$ vs $\log[\text{Hipt}]$ プロットは傾き 2 の直線となった。このことは、 Ln^{3+} の輸送には Hipt、dpp がそれぞれ 2 分子関与しており、輸送化学種が $[\text{Ln}(\text{ipt})_2(\text{dpp})_2]$ であることに対応している。

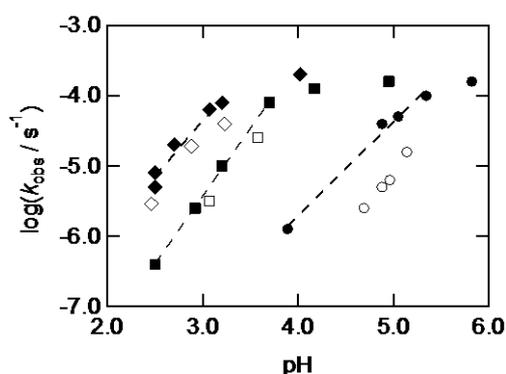


Fig.1 Effect of pH in the feed phase on the k_{obs} for La^{3+} , Eu^{3+} , and Lu^{3+} . ● La-ClO_4^- ○ La-Cl^- ■ Eu-ClO_4^- □ Eu-Cl^- ◆ Lu-ClO_4^- ◇ Lu-Cl^-

Transport of Lanthanoid Ions through a Supported Liquid Membrane Containing Synergistic Extractants

Masatoshi Saeki, Kotaro Morita, Hirohisa Nagatani, Hisanori Imura

Graduate School of Natural Science & Technology, Kanazawa University, Kanazawa 920-1192

(金沢大院自然) ○藤沢政孝, 坂江広基, 永谷広久, 井村久則

【序論】 デンドリマーやハイパーブランチポリマーは、三次元的な枝分かれ構造をもつ多分岐高分子である。これらは多数の末端基とナノサイズの内部空孔を有するため、様々な有機分子の包接や会合が可能であり、分子カプセルとしてドラッグデリバリーシステムなどへの応用が期待されている。また、液液界面は生体膜のモデル反応場として研究されており、界面反応機構の解析は生体内での物質輸送を理解する上で重要である。そこで本研究では、多分岐高分子存在下の液液界面におけるフラビン化合物の吸着反応挙動について分光電気化学的に検討した。

【実験】 フラビン化合物として、リボフラビン (RF) とフラビンモノヌクレオチド (FMN) を用いて、第4世代 (G4) ポリアミドアミン (PAMAM) デンドリマーあるいは G4 hyperbranched bis-MPA polyester-64-hydroxyl (bis-MPA-HBP) との水溶液中における相互作用を吸収・蛍光スペクトル測定により検討した。水相と 1,2-ジクロロエタン (DCE) 相の界面を四電極式ポテンシオスタットを用いて分極し、電位変調蛍光 (PMF) 分光法¹により界面反応機構を詳細に検討した。

【結果と考察】 水溶液中における RF の蛍光強度は bis-MPA-HBP の添加に影響されなかった。一方で、デンドリマー存在下では RF の蛍光強度は減少した。また、アニオン性の FMN の系では、多分岐高分子の存在による蛍光強度の変化は観測されなかった。水/DCE 界面における bis-MPA-HBP のキャパシタンス測定から、bis-MPA-HBP が界面に吸着することが示された。FMN 単独系の PMF 測定において、ガルバニ電位差 ($\Delta^w_0\phi$) が -0.20 V より負電位側で FMN の吸着応答が観測されたが、bis-MPA-HBP 共存下では、この応答は大幅に減少した (Fig. 1)。このことから FMN の界面吸着が bis-MPA-HBP によって阻害されることが示唆された。また、デンドリマー共存下においても FMN の吸着に関する PMF 応答は減少したが、 $\Delta^w_0\phi > 0.30$ V でデンドリマーのイオン移動と吸着に関する応答が観測されたことから、デンドリマーが FMN と会合体を形成して相間移動することが示された。

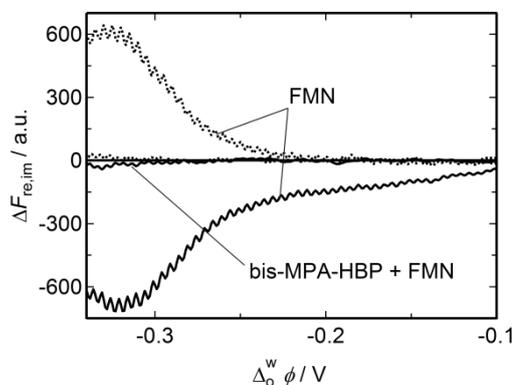


Fig. 1 Potential dependences of PMF response for FMN at pH 7.3 in the absence and presence of bis-MPA-HBP. The solid and dotted lines refer to the real and imaginary components of PMF, respectively.

参考文献

1) H. Nagatani, T. Sagara, *Anal. Sci.*, **2007**, 23, 1041-1048.

Effects of Dendritic Polymers on Adsorption Behavior of Flavin Compounds at Liquid|Liquid Interfaces.

Masataka Fujisawa, Hiroki Sakae, Hirohisa Nagatani, Hisanori Imura

Division of Material Chemistry, Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University, Kakuma, Kanazawa 920-1192, Japan

Tel: 076-264-5692, e-mail: nagatani@se.kanazawa-u.ac.jp

(金沢大・理工¹、金沢大院・自然科学²)○北川雄也¹、永谷広久²、家中杏奈²、森田耕太郎²、井村久則²

【緒言】二種の混じり合わない溶液からなる液液界面は、イオンや電子の移動、吸着、不均一反応などが生じる二次元特異反応場であり、溶媒抽出に代表される分離反応場や生体膜のモデル反応場として研究されている。カーボンナノドット (CND) は、炭素を主成分とする直径 10 nm 以下のナノ粒子で、サイズや励起波長に依存した強い発光特性をもつ。また、CND は、カルボキシ基などの表面官能基による、高い親水性と水への分散・安定性を示す。CND は重金属を含む半導体量子ドットの代替物質として注目を集める新しいカーボンナノ材料である。本研究では、CND の分離・計測や生体膜プローブへの応用を目標として CND の発光特性と液液界面における反応挙動を分光電気化学的に研究した。

【実験】CND はグルタチオンの熱水反応 (250°C) により合成し、限外濾過により 3–10 kDa の分散水溶液を得た。CND 分散水溶液の紫外・可視スペクトル、発光スペクトルから発光特性を評価した。また、CND の水 | 1,2-ジクロロエタン (DCE) 界面における反応挙動は、サイクリックボルタンメトリー、キャパシタンス測定、電位変調蛍光分光 (PMF) 法によって解析した。PMF では界面に cw レーザー (50 mW, 404 nm) を全内部反射条件で入射し、交流電位変調に依存して変化する蛍光強度の交流成分をロックイン検出して複素解析した。

【結果と考察】CND 合成時の加熱時間によって発光特性が変化し、加熱時間が長くなるほど発光波長は短波長側にシフトした。これは加熱時間により CND の粒径分布が変化したためと考えられる。加熱時間 2 時間の CND は 417 nm 付近で強い発光特性を示したため、液液界面における反応挙動を検討した。pH 2–11 では分極密内で電荷移動は確認できなかったが、ガルバニ電位差 ($\Delta w_o \phi$) が 0 V 以上で明瞭なキャパシタンスの増加が観測された。また、PMF から $\Delta w_o \phi > 0.2$ V で $\Delta F_{re} > 0$ 、 $\Delta F_{im} < 0$ の応答が観測されたことから正に帯電した CND が水相側で吸着していることが示唆された。

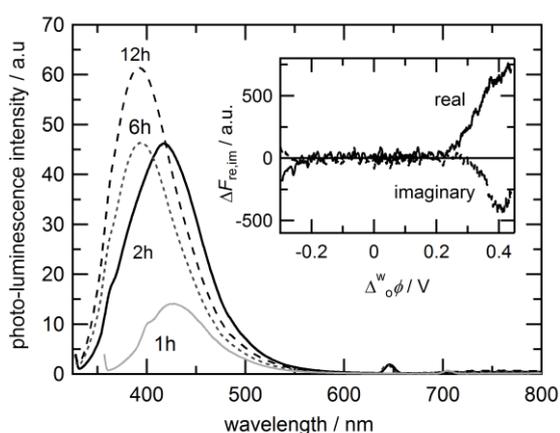


Fig.1 Emission spectra of CND in aqueous solutions. (inset) PMF responses for CND at the water | DCE interface (pH 7.0).

Luminescence Characteristics of Carbon Nanodots and its Adsorption Behavior at Polarized Liquid|Liquid Interfaces

Yuya Kitagawa¹, Hirohisa Nagatani², Anna Ienaka², Kotaro Morita², Hisanori Imura²

¹College of Science and Engineering, Kanazawa University, Kakuma, Kanazawa 920-1192, Japan

²Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University, Kakuma, Kanazawa 920-1192, Japan

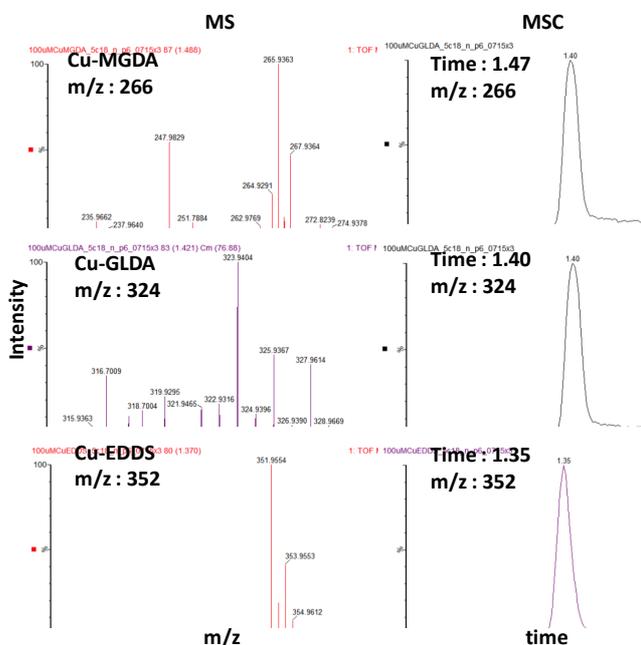
Tel: 076-264-5692, Fax: 076-264-6059, e-mail: nagatani@se.kanazawa-u.ac.jp

(金沢大院・自然科学) ○竹村匡史、工藤寿馬、澤井光、牧輝弥、長谷川浩

【緒言】近年、廃棄物処理等による有害金属の土壌汚染が問題となっており、安価で効率的な有害金属の分離除去技術が求められている。エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム二水和物(EDTA)に代表されるキレート剤は、弱酸性～アルカリ性の条件下で金属と錯形成能力が高く、難溶性金属を可溶化できるなどの特徴を有している。その中でも環境負荷性の低い生分解性キレート剤は、環境改善技術に利用できる可能性がある。本研究では、環境浄化剤としての金属抽出能力を基礎的に検討するために、生分解性を示すキレート剤について化学形態解析を進め、金属イオンとの錯生成挙動を液体クロマトグラフ四重極飛行時間型質量分析(LC-q-TOF MS)により解析した。

【実験】キレート剤には、EDTA、ニトリロ三酢酸(NTA)、エチレンジアミンニコハク酸三ナトリウム(EDDS)、3-ヒドロキシ-2, 2'-イミノニコハク酸(HIDS)、L-グルタミン酸-N, N-二酢酸(GLDA)、メチルグリシン二酢酸三ナトリウム(MGDA)を使用した。10 μ M キレート溶液と 10 μ M 金属キレート混合溶液 5 μ l を調製し、LC-q-TOF MS (Waters, ACQUITY UPLC / Xevo G2-S Q Tof) に供した。ODS カラムを使用し、移動相には、アセトニトリル、0.1 %ギ酸、酢酸アンモニウムを用いて測定した。精密質量は、エレクトロスプレーイオン化法(ESI)のネガティブイオン化モードでMSスペクトルを解析した。

【結果と考察】10 μ M キレート溶液、及び 10 μ M 金属キレート混合溶液をネガティブイオン化モードにより解析したMSスペクトルでは、キレート剤のプロトン脱理体やナトリウム付加体を検出した。またHIDSを除く5種のキレート剤において金属キレート錯体(M + L)が認められた。MGDAを例に挙げると、金属キレート錯体はm/z(質量電荷比)266 ($^{63}\text{Cu} + \text{L}$)に現れ、また同位体についても288 ($^{65}\text{Cu} + \text{L}$)に発現した。m/z 266でマスクロマトグラム(MSC)を得ると、1.47 minにCu-MGDAのピークが認められた。同様にEDTA, NTA, GLDA, EDDSについても同様な傾向が得られたため、講演にて詳細を報告する。



Separation analysis for complex of biodegradable chelates and metallic iron by using LC-q-TOF-MS

○Masashi Takemura, Kazuma Kudou, Hikaru Sawai, Teruya Maki, *Hiroshi Hasegawa (Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa Univ., 920-1192 Kakuma-machi Kanazawa-shi Ishikawa Pref.) Tel/Fax: 076-234-4792, *e-mail: hhiroshi@se.kanazawa-u.ac.jp

(金沢大院・自然科学¹, 金沢大理工²)○工藤寿馬¹、竹村匡史¹、岡田未央¹、牧輝弥²、長谷川浩²

【目的】栄養塩が豊富であるにもかかわらず生物量が少ない HNLC 海域において、海水表面における溶存鉄が植物プランクトンの生長を支配する要因の一つと考えられている。1980 年代後半から海洋に鉄を散布する大規模な実験が行われ、実際に一次生産量の増大が確認された。この頃、大気中 CO₂ を除去する方法の一つとして海洋植物プランクトンの光合成を利用した海洋への CO₂ の固定化が提案されたが、実用化の際に過剰増殖による赤潮等の弊害を防ぐために、植物プランクトンの生長を制御する必要がある。本研究では、海洋植物プランクトンの細胞膜内在型タンパク質に対する抽出方法を検討するとともに、鉄に対する栄養状態の程度を示す指標として、Fe 制限条件下で培養した細胞において特異的に発現するタンパク質を液体クロマトグラフ四重極飛行時間型質量分析 (LC-q-TOF-MS) により分析した。

【実験】海洋植物プランクトンには *Prymnesium parvum* を用いた。Fe 濃度 0, 0.005, 0.05 μM (Fe 制限条件) 及び Fe 濃度 10 μM (Fe 十分条件) に調整した改変 f/2 培地で 2 週間培養した。*P. parvum* の細胞を遠心分離により回収後、超音波分散機で破碎し、上澄み液を LC-MS に供した。また膜内在型タンパク質抽出法として、回収した細胞を pH 7.2 に調整した PBS、及び超純水で順に洗浄し、液体窒素により凍結した。液体窒素を満たした乳鉢で凍結細胞を破碎後、溶解緩衝液 (8M 尿素, 4% m/v CHAPS, 40 mM Tris-HCl, 1 mM PMSF) に抽出し、LC-MS に供した。LC-MS でのタンパク質試料の分析には C₄ カラムを用い、移動相は 0.1% 酢酸及びアセトニトリルを使用した。

【結果及び考察】Fe 十分条件で培養した *P. parvum* 細胞破碎抽出物のトータルイオンクロマトグラム (TIC) (Fig. 1) で検出された保持時間 2.98 min の成分において、MS から Fe 十分条件で発現するタンパク質の多価イオンを帰属した (Fig. 2)。MS において強度が最大である 1692.4135 m/z の成分を拡大したところ、1 Da 間隔に 5 本のピークが確認でき、5 価のイオンピークであることが分かった。各ピーク間隔と価数から計算した分子量は、約 8700 Da であった。

次に、膜内在型タンパク質抽出法により分画した試料溶液の TIC 及び MS を Fig. 3 に示す。TIC において、Fig. 1 とほぼ同じ 2.96 min の保持時間に成分が確認できた。MS では、Fig. 2 と同じ分子量のスペクトル分布を示した。したがって、鉄十分条件で検出されたタンパク質は細胞膜内に存在すると考えられる。

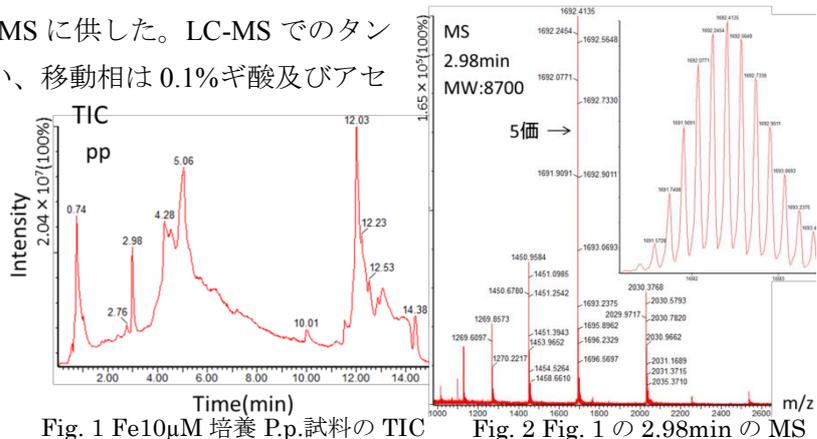
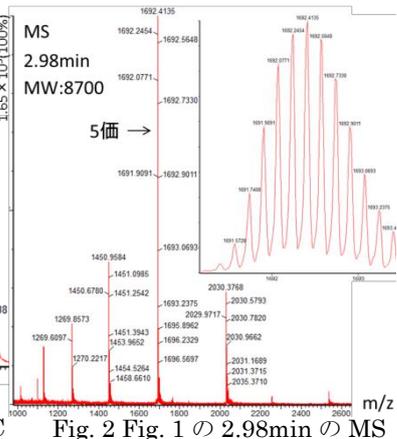


Fig. 1 Fe10μM 培養 Pp.試料の TIC



(金沢大院・自然科学) ○杉本春菜、和田直樹、松郷誠一

【背景】 ビタミン E 類はトコフェロール(Toc)とトコトリエノール(T3)の 2 種類に大別され、それぞれ α -、 β -、 γ -、 δ -の 4 種類の異性体を持つ。ビタミン E 類は強い抗酸化力と種々の生理作用があることから、ビタミン E 類を多く含む機能性食品は近年注目を集めている。米を発酵させてできる甘酒は古来より滋養強壮のために飲用されていたが、白米の発酵甘酒(WRA)が中心である。しかし、ビタミン類の多くは糠に含まれるため、玄米の発酵甘酒(BRA)はビタミン類の含有量がより多いことが期待される。本研究では、酸およびアルカリ処理による BRA 混合原料中のビタミン E 類の抽出量変化を分析した。

【実験】 食品サンプル {BRA, WRA, BRA の原料混合物(玄米粉、麴、水)} 10 g に 6.0 g/l ピロガロールのエタノール溶液 1 ml, 10g/l 塩化ナトリウム水溶液 9 ml, エタノール 1 ml を加え、よく混合した。混合後、酢酸エチルを 20 ml 加えて攪拌し、2000 rpm で 20 min 遠心分離した。上清をエバポレーターで濃縮し、ヘキサン 2 ml に溶解し、高速液体クロマトグラフィー(HPLC)でビタミン E 類を定量した。

【結果と考察】 BRA と WRA のビタミン E 類を比較すると、BRA の方が特に α -Toc、 α -T3、 γ -T3 が多く含まれていた (Fig. 1(A))。このことから、BRA 中のビタミン E 類は、玄米の糠そのもの、または糠の発酵に由来すると考えられる。そこで、原料混合物に酸及び塩基処理を施し、抽出効率について調べた (Fig. 1(B))。この結果、酸処理では pH に依らず抽出量は変化しなかった。塩基処理(pH 8)では処理時間が長くなるにつれ、Toc, T3 共に一時的に増大するが、その後減少する傾向にあった。米糠中のビタミン E 類には遊離型と結合型が存在すると仮定すると、結合型が塩基による加水分解によって遊離型へと変化したことで一時的に増大したが、アルカリ分解も同時に進行するため長時間の処理では減少に転じたと考えられる。温和な条件である麴菌による発酵では、ビタミン E 類は分解されずに遊離型へ変換され、抽出量が増大したと推定される。 α 化後の原料粉に麴と水を加え 57 °C, 18 h 糖化させた結果、糖化によって α -Toc と α -T3 の抽出量が増大することがわかった。研究発表では、発酵の経時変化も併せて報告する。

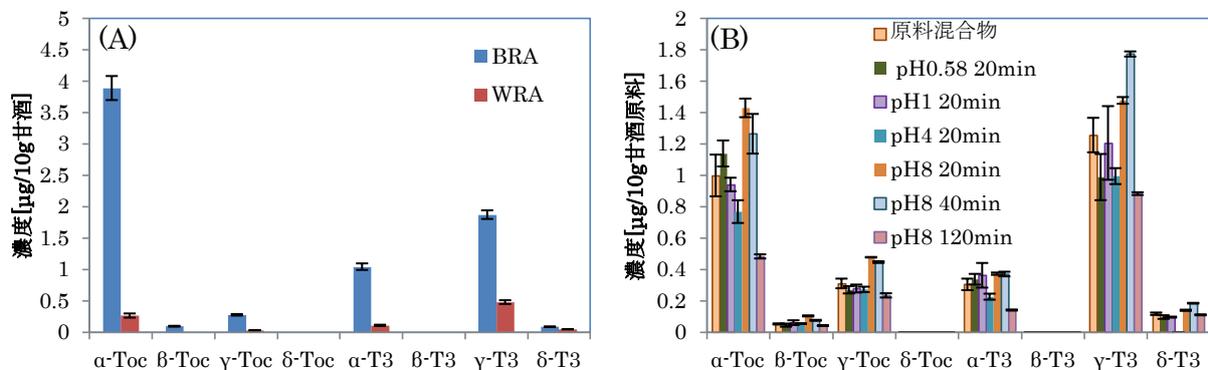


Fig. 1. (A)発酵甘酒および(B)酸、アルカリ処理した原料中のビタミン E 類の抽出量

Increase of the vitamin E extraction during the fermentation of brown rice

Haruna Sugimoto, Naoki Wada, Seiichi Matsugo

Graduate School of Natural Science & Technology, Kanazawa University, Kanazawa 920-1192, Japan

Tel: 076-234-4808, FAX: 076-234-4829, e-mail: sugioha@stu.kanazawa-u.ac.jp

C12

キレート洗浄における廃棄物中金属成分の化学形態と抽出量の関係

(金沢大院・自然科学¹, 金沢大・理工², 阪市大院・工³)

○澤井 光¹, 地井 直行¹, 若林 友弥¹, 牧 輝弥², 水谷 聡³, 長谷川 浩²

[緒言] 金属製品等の製造業からは鋳物廃砂などの鋳滓廃棄物が多量に排出され、路盤材として再資源化が進められている。一方で鋳物廃砂に含まれる重金属類は、環境汚染防止の観点から除去などの対応が求められている。エチレンジアミン四酢酸(EDTA)などのキレート剤は、温和な条件で金属イオンと安定な水溶性錯体を形成し、低環境負荷のもとで使用できる重金属除去剤としての利点を有する。一方でキレート洗浄による金属成分の抽出は廃棄物中金属の化学形態に左右されることから、効果的な洗浄条件の探索において金属成分の存在形態の把握は重要である。本研究では、鋳物廃砂に含まれる重金属成分の化学形態を化学的逐次抽出法により求め、キレート洗浄による除去効果との関係を明らかにした。

[実験] 試料には、亜鉛(2.71%), 銅(1.93%), 鉛(0.41%)を含む鋳物廃砂を用いた。(1)鋳物廃砂のキレート洗浄: 試料0.5gと50mM EDTA, 0.1M TAPS buffer (pH 9)または0.3M NH₃を含む洗浄剤5mLを混合し、25°Cのもとで振盪し抽出を行った。(2)逐次抽出法による金属成分の形態分析: Tessier(1979)の方法に基づき、試料0.5gに含まれる金属成分を1)交換態(pH 7; 1M MgCl₂抽出態), 2)炭酸態(pH 5; 1M CH₃COONa抽出態), 3)Fe-Mn酸化物態(0.04M NH₂OH・HCl in 25% CH₃COOH抽出態), 4)有機物態(30% H₂O₂; HNO₃抽出態)および5)残渣態(王水+フッ化水素酸抽出態)に化学形態毎に分画した。抽出後は、ガラス繊維ろ紙(粒子保持能1.2μm)による吸引ろ過で固液分離し、ろ液中の金属量をICP発光分析により測定した。

[結果と考察] 電子顕微鏡観察と蛍光X線分析から、鋳物廃砂における銅は直径数10μmの粒子として、一方で鉛はケイ砂や銅粒子表面に付着する微細な粒子として観察された。試料中の金属成分は水による洗浄が困難であったが、pH 9のキレート洗浄によって銅の7割を占める炭酸態画分が除去された。鉛は5割が炭酸態であり、銅と同様の抽出挙動を示した。粘土鉱物として微粒子を構成するアルミニウムは、キレート洗浄では抽出されず8割が残渣態として存在した(**Figure**)。キレート洗浄で除去できない画分の鉛、亜鉛は、微粒子を構成する粘土鉱物中で層間化合物などとして強く保持されている可能性がある。アンモニア等の洗浄補助剤や湿式粉碎洗浄が金属成分の存在形態に及ぼす影響については、詳細を講演にて報告する。

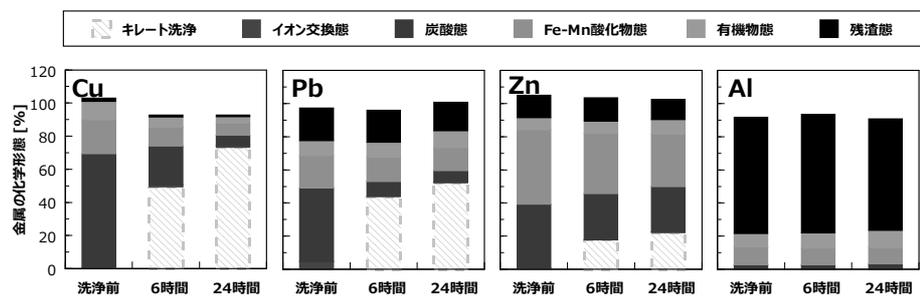


Figure: 鋳物廃砂中金属成分の化学形態変化 (洗浄前-6時間-24時間洗浄後)

Relationship between chelate-assisted washing of metals and physico-chemical form in an industrial solid waste; Hikaru Sawai, Naoyuki Jii, Tomoya Wakabayashi, Teruya Maki, Satoshi Mizutani, Hiroshi Hasegawa (Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa Univ., Kanazawa, 920-1192, Japan), Tel/Fax: 076-234-4792, *e-mail: hikaru.sawai@gmail.com

(金沢大院・自然科学¹, 西松建設技研²) ○地井直行¹, 若林友弥¹,
澤井光¹, 牧輝弥¹, 石渡寛之², 長谷川浩¹

【目的】 近年、As 等の有害物質による土壤汚染事例の判明件数は年々増加傾向にあり、対策の確立が求められている。汚染土壤の無害化・資源化を図る方法としては、土壤洗浄、有害金属の固定化、土壤の高温融解、植物や微生物を用いた浄化が挙げられる。キレート剤を洗浄剤に用いた湿式洗浄は容易で、従来の酸洗浄等比べて安価という利点を持つ。本研究では、環境負荷性の低いコハク酸系の生分解性キレート剤を用いた湿式洗浄を汚染土壤に適用し、低コスト・低環境負荷の下で As の抽出除去を行うとともに、凝結剤及び高分子凝集剤を用いた土壤の凝集処理を試みた。

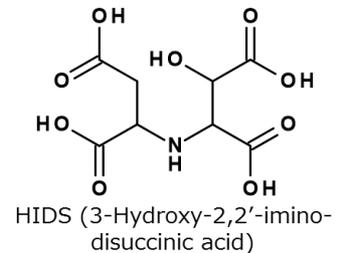


Fig. 1 : キレート剤構造式

【実験操作】 土壤試料には関東地方より採取した As 汚染土壤の実試料(含水率:96.3%)を用いた。キレート洗浄液として、生分解性キレート剤である 3-ヒドロキシ-2, 2'-イミノニコハク酸(HIDS)を用いた(Fig. 1)。土壤の凝集処理には、無機凝結剤としてポリ塩化アルミニウム(PAC)、有機凝結剤としてアクリル酸エステル(CHP408,三菱レイヨン)を用い、高分子凝集剤としてアニオン性アクリルアミド(ノニオン性,AP410C,三菱レイヨン)、アクリル酸(ノニオン性, AP410C, 三菱レイヨン)、アクリルアミド(ノニオン性, NP780, 三菱レイヨン)、アクリル酸ジメチルアミノメチル(カチオン性, KP207BS, 三菱レイヨン)を用いた。土壤試料 10 mL に対して 10 mmol/L となるように HIDS を添加し、200 rpm, 25°C で振盪させて洗浄し経時変化を調べた。また、凝集処理は土壤試料 10 mL に対して無機凝結剤 600 mg/L あるいは有機凝結剤 100 mg/L となるように添加し、その後高分子凝集剤 60 mg/L となるように添加し 200 rpm, 25°C で振盪した。振盪後、試料を静置し沈殿形成を検討した。

【結果と考察】 関東地方より採取した As 汚染土壤の実試料に対して HIDS のキレート洗浄液を用いて上水中 As 濃度の経時変化を調べた。洗浄時間とともに洗浄溶液中 As 濃度は増加傾向を示し、120 min における As 濃度は 0.038 mg/L であった(Fig. 2)。一方で 15 min における As 濃度は 0.031 mg/L であり、As は HIDS 洗浄によって比較的短時間での抽出が可能であることが示唆された。土壤の凝集処理では、無機凝結剤とノニオン性高分子凝集剤、また有機凝結剤とアニオン性、カチオン性の高分子凝集剤の併用が有効であった。土壤表面の負電荷が中和され粗大なフロックが形成されたと考えられる。

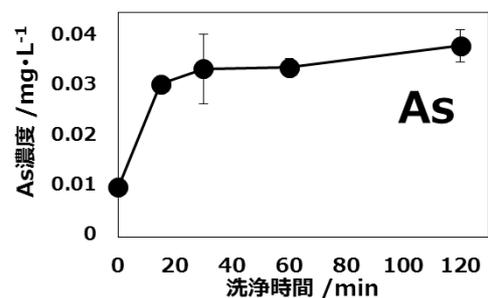


Fig. 2 : 上水中 As 濃度の経時変化

Removal of arsenic from contaminated soils by washing with biodegradable chelating agents

Naoyuki Jii, Wakabayashi Tomoya, Hikaru Sawai, Teruya Maki, Hiroyuki Ishiwata, Hiroshi Hasegawa

Natural Science and Technology, University of Kanazawa, Ishikawa 920-1192, Japan

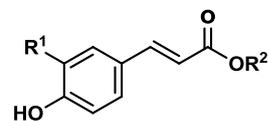
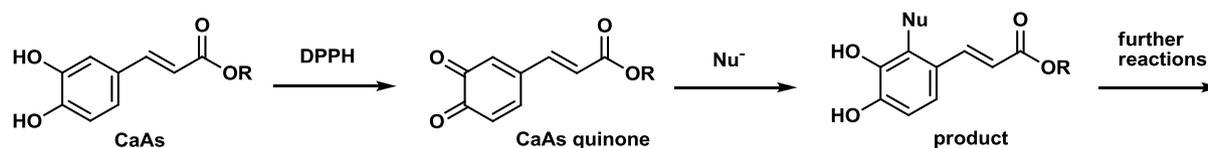
Tel: 076-234-4792, Fax: 076-234-4792, e-mail: yukinao0731@gmail.com

【緒言】 コーヒーには低分子ポリフェノールであるカフェ酸誘導体(CaAs, Fig. 1) のほか、糖分やアミノ酸、カフェインなどが含まれている。ポリフェノールには抗酸化作用などの生理活性があることが知られており、近年、分子構造と生理活性の相関に関する研究が盛んに行われている。抗酸化活性は一般的に DPPH (1,1-Diphenyl-2-picrylhydrazyl) などを用いたラジカル消去活性の測定により見積もられる。一方、コーヒー中にはカフェ酸誘導体以外にも様々な成分が含まれているため、これらの成分がカフェ酸誘導体のラジカル消去活性に影響を及ぼす可能性が考えられる。本研究では、コーヒー成分の一種であるアミノ酸に着目し、それらがカフェ酸誘導体の DPPH ラジカル消去活性に及ぼす影響を検討した。さらに過ヨウ素酸ナトリウム(NaIO_4)を用いて、CaAs の酸化反応を行い、LC/MS 測定により酸化機構を考察した。

【実験】 DPPH の UV-vis スペクトルを経時的に測定し、*N*-アセチルシステイン(Ac-Cys)などのアミノ酸の存在、非存在下で CaAs のラジカル消去能を見積もった。また、CaAs に NaIO_4 を加え、室温で 5 分間反応させた。さらに Ac-Cys を加え、UV-vis スペクトル、LC/MS 測定を行った。

【結果と考察】 ラジカル消去数 n は、CaA (2.25)、FeA (1.92)、5-CQA (2.84) で、CoA では、ほぼゼロであった。また、CaA に Ac-Cys を添加した溶液では、それぞれの n 値の和より大きな値を示し、相乗効果が見られた。(Table 1) CaA に NaIO_4 を反応させると、CaA の吸収(λ_{max} 322 nm)の減少に伴い 408 nm に新たな吸収が観測された。この溶液に Ac-Cys を加えると 319 nm に吸収極大がシフトした。

UV-vis スペクトル、LC/MS 測定の結果より、CaA や 5-CQA のようなカテコール型ポリフェノールは酸化されると o -キノン体を生じ、Ac-Cys のような求核剤(Nu^-)が存在すると、付加反応が起こりカテコール型生成物を生じることを明らかにした。(Scheme 1)これらの反応生成物がアミノ酸添加によるラジカル消去能の相乗効果の主要因であると考察した。



Compd.	Abbr.	R ¹	R ²
Caffeic Acid	CaA	OH	H
Ferulic Acid	FeA	OMe	H
<i>p</i> -Coumaric Acid	CoA	H	H
Chlorogenic Acid	5-CQA	OH	Quinic Acid

Fig. 1 Chemical Structure of CaA Derivatives.

Table 1. Radical-Scavenging Ability of CaA and Amino Acids.

run	Compd.	n
1	CaA	2.25
2	Ac-Cys	1.43
3	CaA + Ac-Cys	5.17

Radical-Scavenging Ability and Synergetic Effect of Caffeic Acid Derivatives

Ko-Ta Nishii, Yu-suke Miyaji, Mitsuhiro Suda, Mitsunori Honda, Ko-Ki Kunimoto

Graduate School of Natural Science & Technology, Kanazawa University, Kakuma-machi, Kanazawa

Tel: 076-264-6292, Fax: 076-264-6292, e-mail:kunimoto@se.kanazawa-u.ac.jp

(金沢大院・自然科学) ○澤田 諭, 永谷広久, 井村久則

【緒言】二種の混じり合わない液相の界面である液液界面では、親水性-親油性化合物間で生じる不均一光誘起電子移動反応が高い量子効率で生じる。最近、我々は、共鳴波長の光照射によって局在表面プラズモンを生じる金ナノ粒子 (AuNP) 共存下の液液界面において、光電流応答が大幅に増大することを見出した¹。本研究では、水相の色素増感剤に 5,10,15,20-tetrakis(4-carboxyphenyl)porphyrinato zinc(II) (ZnTPPC⁴⁻), 親油性消光剤として decamethylferrocene (DMFc) を用い、水/1,2-ジクロロエタン (DCE) 界面における AuNP の光電流増幅効果と ZnTPPC⁴⁻ の吸着状態解析を行った。

【実験】クエン酸還元法で合成した AuNP の粒径 (d) は動的光散乱法を用いて評価し、水相に添加した。水/DCE 界面は四電極式ポテンシostatを用いて分極した。光電流測定では、波長 410 nm の cw レーザーを水/DCE 界面に全内部反射条件で入射し、界面近傍の ZnTPPC⁴⁻ を光励起した。励起光を on-off することで生じる光電流過渡応答を解析し、光電流値の AuNP 粒径依存性を測定した。また、モノクロメータで単色化した Xe 光源を用いて光電流アクションスペクトルを測定し、光電流の励起波長依存性を測定した。

【結果と考察】Fig. 1 (inset) にガルバニ電位差が 0.20 V における光電流過渡応答を示す。界面における ZnTPPC⁴⁻ の光還元反応による正の光電流が観測された。 $d = 3 - 31$ nm の AuNP について定常状態光電流値 (Δi_{photo}) を比較したところ、 $d = 24$ nm の AuNP 共存系で最大値が得られた。一方、 $d = 3$ nm の系では、光電流は僅かに減少した。これらの結果は、AuNP の粒径に依存して AuNP の界面濃度やプラズモン特性が変化するためと考えられる。光電流アクションスペクトル (Fig. 1) から、ZnTPPC⁴⁻

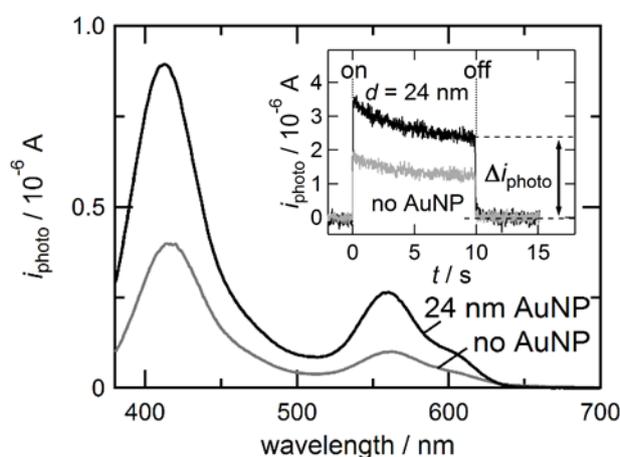


Fig. 1 Photocurrent action spectra and (inset) photocurrent transient responses at 0.20 V.

の吸収バンドが現れる全波長領域において AuNP の添加による光電流値の増加が確認された。水相の吸収極大波長と比較して、光電流の極大波長は AuNP の共存にかかわらず短波長シフトしたが、粒径に応じてシフト量は変化した。このことから、界面では ZnTPPC⁴⁻ の溶存状態がバルク相とは異なり、界面において ZnTPPC⁴⁻ と AuNP が相互作用していることが示唆された。

1. Nagatani *et al.*, *Electrochem. Commun.*, **2011**, *13*, 985.

Adsorption behavior and photoreactivity of water-soluble porphyrin at polarized liquid|liquid interfaces in the presence of gold nanoparticles

Satoshi Sawada, Hirohisa Nagatani, Hisanori Imura

Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University, Kakuma, Kanazawa, 920-1192, Japan

Tel: 076-264-5692, Fax: 076-264-6059, e-mail: nagatani@se.kanazawa-u.ac.jp

C16

鉄腐植物質コロイドが藻類の生長に与える影響と

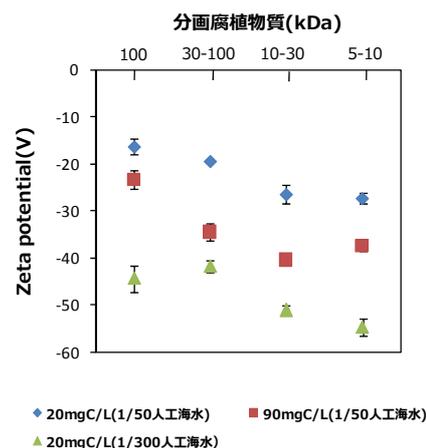
海水中における安定性評価

(金沢大院・自然科学) ○岡田未央, 綾木さやか, 庄野未来,
牧 輝弥, 三木 理, 長谷川 浩

[緒言] 藻類の生長には主栄養塩の他に鉄等の微量元素が必要である。鉄は海水中では極めて低い溶解度のため、海洋表層における濃度が低く、藻類の生長を制限する要因の一つとされている。海水中で鉄と錯体を形成する腐植物質は、土壤中を浸透して河川水へ流出していく過程で鉄と錯体を形成し、沿岸域の生態系へと鉄を供給する。実際に鉄と腐植物質の供給による藻類の増殖が報告されており、鉄腐植物質錯体の生物可用性の向上には、腐植物質の存在形態及びコロイド安定性の解明が必要である。本研究では、亜炭を原料として合成した腐植様物質を用いて藻類の培養を行い、鉄腐植物質錯体の生物可用性の検討を試みた。また、腐植様物質の粒度分布及びゼータ電位を測定し、海水中におけるコロイド安定性について検討した。

[実験] 自然海水を用いて鉄及び EDTA を除いた 1%PES 培地を作成し、250 mLPC 容器に分注した。高圧滅菌・UV 照射した後、腐植様物質 (>100 kDa、30-100 kDa、10-30 kDa、5-10 kDa) を炭素濃度 1.5 mg/L となるよう加え、1 晩静置した。鉄濃度が 0.3 μM となるように FeCl₃ 溶液を添加し、2%PES 培地において *Undaria pinnatifida* (ワカメ) を植え継ぎ、恒温庫において 20 °C、光量 90 μmol・E/m²/s、明暗サイクル 12-12 h の条件で空気供給しながら培養した。生長量は 7 日間毎に新たな培地に植え継ぐ際に、葉の最長部の長さとして測定した。また、精製水及び人工海水を用いて腐植物質溶液を 5 mgC/L となるように希釈し、FeCl₃ を加え試料溶液とした。0, 1, 2, 3 日後に、各サイズのフィルターを用いて試料溶液の上澄みを濾過し、ICP-AES(iCAP6300)を用いて Fe 濃度を測定した。更に、ゼータ電位測定では、希釈した人工海水中で腐植物質溶液を 24 h 静置し、上澄みを電極セルに分注しナノ粒子解析装置 nano Partica SZ-100 を用いてゼータ電位を測定した。

[結果と考察] ワカメの培養では、10-30 kDa 添加区で生長量が最大となり、無添加区と比較して生長促進効果が確認された。腐植物質が鉄と錯形成し、溶解度が上昇することで藻類への鉄供給量を増加させ、生長が促進されたと考えられる。一方、Fe 濃度の経時変化から、人工海水中で分子量の大きい腐植物質は添加後 24 h 以内に沈殿を形成し、溶存鉄が減少することが分かった。鉄腐植物質錯体の形成及び溶存鉄の増加による生長促進効果は、腐植物質コロイドの安定性に依存すると考えられるため、ゼータ電位における分子量の違いを観察した。10-30 kDa、5-10 kDa の低分子量画分では、高分子量画分と比較して負に大きいことから、分子量が大きい程、溶存態から粒子態への変換が促進されることが示唆された。



Effect of stability for colloidal Fe-humic complex on growth of algae in seawater

Mio Okada, Sayaka Ayaki, Miki Shono, Teruya Maki, Osamu Miki, Hiroshi Hasegawa

Graduate School of Nature Science and Technology, Kanazawa University, Kakuma-machi, Kanazawa
920-1192, Japan

*Tel: 076-234-4792, Fax: 076-234-4792, e-mail: hhiroshi@t.kanazawa-u.ac.jp

(福井工大環境情報) ○元山恵介, 三好勝利, 渡邊博之, 原 道寛, 田中智一

【はじめに】 誘導結合プラズマ発光分光分析法 (ICP-AES) は, 10000 K に達する高温の ICP の中に試料溶液を導入し, 励起された原子やイオンから発せられる光の波長と強度に基づいて定性・定量分析を行う方法である。ICP-AES は, 高感度な多元素同時定量に加え, 高いロバスト性を有していることから, 工業材料等の分析に日常的に活用されている。しかしながら, 高機能材料の創製をはじめとする近年の科学技術の進展に伴い, 開発から既に半世紀が経過している ICP-AES についても感度向上が求められている。このような中, 当研究室では接地したスリットシールドを ICP-AES の放電管と誘導コイルとの間に装着することによって, ある測定条件下で 5 元素 (Li, Mo, Se, Tl, Sb) のバックグラウンド等価濃度 (BEC) が向上することを見出したが, BEC の向上が 5 元素に限られていたため, その拡張が課題となっていた。これまで使用していた接地型シールドは, ステンレス鋼 (SUS304) を用いて作製したスリットの本数 3 本, 幅 3 mm のもののみであったことから, 本研究では SUS304 以外の素材で作製したシールドや本数等が異なるシールドを用いることによって, BEC に及ぼす素材や形状の影響を調べることにした。

【実験】 当研究室でこれまでに行った ICP 質量分析法におけるシールド素材の検討結果によれば, シールドの Ni 含有率によって信号強度が大きく変化することから, Ni 含有率が異なる合金としてインコネル 600 (Ni 含有率 76.8%), ハステロイ C276 (同 67.3%), 洋白 (同 19.7%) の 3 種類を用いて作製したシールドで測定を行い, SUS304 (同 8.1%) の場合と比較した。また, シールド形状の影響については, スリットの幅を 3 mm 固定とし, スリットの本数を 3~7 本の範囲で変化させたものを作製して検討を行った。ICP-AES 装置として, SII ナノテクノロジー製 SPS5100 を使用した。測定用溶液として, 21 元素 (各濃度: 100 mg/L) を含む SCP Science 製 Plasma CAL-Q.C. Standard 3 を各目的元素の濃度が 5 mg/L になるまで Milli-Q 水で希釈したものを用いた。

【結果および考察】 Ni 含有率が異なる 4 種類のシールドの測定結果を比較すると, Li を除いて SUS304 を用いたときに BEC が優れていた。SUS304 以外のシールドにおいては, Ni 含有率が高くなると BEC が向上する傾向が見られるものの, 大半の元素において Ni 含有率の低い SUS304 で良好な BEC が得られたことから, BEC とシールド素材における Ni 含有率との間には必ずしも直接的な因果関係はなく, BEC の向上には Ni 以外の要因が関係しているものと推測される。一方, シールド形状の影響については, 現時点では理由は不明であるが, 5 本および 6 本のは異常な放電が生じたためにプラズマを点灯させることが困難であった。今回の実験結果を見る限りにおいて, 4 本のシールドでは 3 本の場合に比べて多くの元素で BEC が 2~3 倍程度向上した。しかしながら, 測定がまだ十分ではないため, 今後は測定回数を増やすことによってデータの信頼性を高めるとともに, シールドの素材および形状を系統的に変化させることによって BEC への影響を明らかにしていきたいと考えている。

1) 渡邊博之, 田中智一: 平成 25 年度日本化学会近畿支部北陸地区講演会と研究発表会要旨集, p.40.

Attempt to optimize the grounding electrostatic-shield for ICP atomic emission spectrometry
Keisuke Motoyama, Katutoshi Miyoshi, Hiroyuki Watanabe, Michihiro Hara, Tomokazu Tanaka
Faculty of Environmental and Information Sciences, Fukui University of Technology, 3-6-1 Gakuen, Fukui,
910-8505, Japan
Tel : 0776-29-2564, Fax : 0776-29-2564, e-mail : tanaka@fukui-ut.ac.jp

1. 緒言

環境水中の強毒性環状ペプチドであるマイクロシスチン (MC) の分析においては、その酸化分解化合物 3-メトキシ-2-メチル-4-フェニル酪酸 (MMPB) を用いる定量法が開発されている。本研究では、MMPB のキラル分離・定量を目指し、シクロデキストリン (CD) をキラルセクターとするキャピラリーゾーン電気泳動(CZE)における、MMPB の挙動を研究した。今回は、MMPB と種々のシクロデキストリンの包接錯体生成定数を決定し、比較した。

2. 実験

試薬：erythro-MMPB、 α -CD、 β -CD、 γ -CD 等を用いた。泳動液：pH 緩衝液および硫酸ナトリウムでイオン強度 $I = 0.05 \text{ M}$ に調製し、0-30 mM の各種 CD を添加した。サンプル：0.05 mM MMPB、及び中性マーカーとして 0.002% ジメチルホルムアミドを、泳動液と同じ組成の溶液に溶解した。測定波長：190-300 nm。印加電圧：20 kV。

3. 結果と考察

MMPB の電気泳動移動度 (μ_e) に対する CD の濃度の影響について検討した。pH 9.00 において、MMPB (HA) は 99.9% 以上が解離型である。よって μ_e は、MMPB アニオンの移動度 μ_{A^-} と、MMPB アニオンと CD の包接錯体 ($A^- \cdot CD$) の移動度 $\mu_{A^- \cdot CD}$ 、CD の濃度 C_{CD} 、包接錯体の生成定数 K を用いて式 (1) のように表せる。

$$\begin{aligned} \mu_e &= \frac{\mu_{A^-} [A^-] + \mu_{A^- \cdot CD} [A^- \cdot CD]}{[A^-] + [A^- \cdot CD]} \\ &= \frac{\mu_{A^-} + \mu_{A^- \cdot CD} K C_{CD}}{1 + K C_{CD}} \quad (1) \end{aligned}$$

Fig.1 に、MMPB の移動度に対する β -CD 濃度の影響を示す。 β -CD 濃度の増加と共に、MMPB の移動度の絶対値が小さくなっており、分子サイズの大きな包接錯体を生成していることが分かる。式(1)に基づく非線形最小二乗フィッティングにより各パラメータを求めた。MMPB と β -CD の包接錯体生成定数は $\log K = 2.68$ という値が得られ、 α -CD との包接錯体生成定数 ($\log K = 1.50$) より高い値であることが分かった。

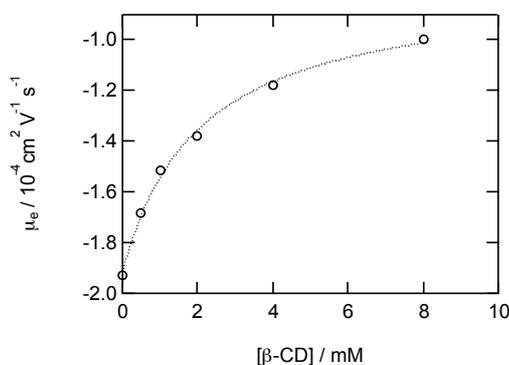


Fig.1 Effect of the concentration of β -CD on the mobility of MMPB, [MMPB] = 0.05 mM, pH = 9.0-9.1, $I = 0.05 \text{ M}$, 25 °C

Effect of various cyclodextrins on the electrophoretic mobility of 3-methoxy-2-methyl-4-phenylbutyric acid in the aqueous solution

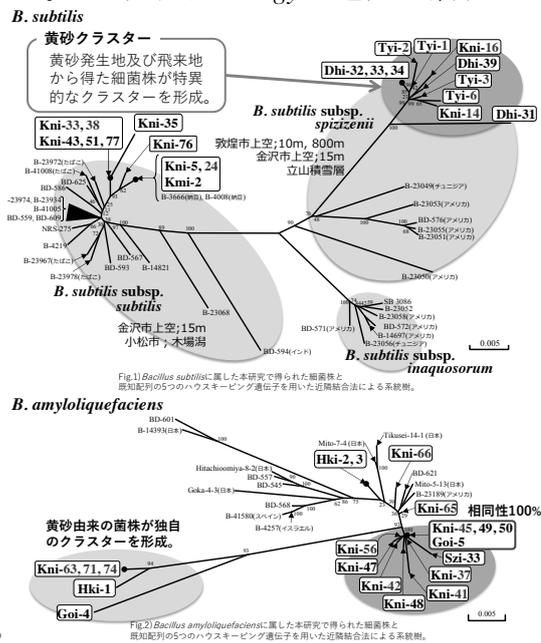
Naoki Yamada, Hirohisa Nagatani, Hisanori Imura

Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University, Kakuma, Kanazawa 920-1192, Japan

(金沢大学自然科学研究科¹, 金沢大学理工研究域², 金沢大学環日本海域環境研究センター³, 鳥取大学乾燥地研究センター⁴, 鳥取大学医学部⁵, 中国科学院大気物理研究所⁶, 忠北大学校自然科学大学⁷, 韓国外国語大学校⁸, 滋賀県立大学⁹)○河合賢人¹, 牧輝弥², 小林史尚², 柿川真紀子², 松木篤³, 黒崎泰典⁴, 篠田雅人⁴, 大西一成⁵, 陳彬⁶, 石廣玉⁶, 金亮勲⁷, 洪天祥⁸, 岩坂泰信⁹

近年、黄砂と共に風送される微生物群(黄砂バイオエアロゾル)が引き起こす人健康, 気象への影響等が問題視されている。また、昨今の砂漠化の進行と共に黄砂バイオエアロゾルの影響の更なる拡大が推測される。様々な黄砂バイオエアロゾルの影響や対策を考える上で、その輸送経路の追究は急務を要す。しかし、越境輸送の実証にあたり、中国-日本間の細菌種レベルでの一致を報告した事例が殆どである。そこで、黄砂発生地や飛来地において黄砂バイオエアロゾルを採取し、含まれる細菌株の遺伝子多型を解析(Multilocus sequence typing 解析)することで、黄砂バイオエアロゾルの長距離輸送の実証を検証した。

まず、黄砂発生地(敦煌市(タクラマカン砂漠), ツォクトオボー市, ダランザドガド市(ゴビ沙漠))及び飛来地(石川県(金沢市, 珠洲市, 羽咋市), 鳥取県米子市, 韓国ソウル市)においてエアロゾル試料を採取した。高高度エアロゾル捕集には航空機, 係留気球や山岳積雪を用い、低高度エアロゾル捕集は建物の屋上で行った。更に、タクラマカン砂漠の砂試料や金沢市や小松市の水や葉等の試料も採取した。越境輸送される細菌は環境ストレスに耐性を持つ耐塩細菌であると推測し、高NaCl濃度TS液体培地に大気試料を接種し、分離培養した。また先行研究の *gyrB* 遺伝子解析により、越境輸送細菌として *Bacillus subtilis*(納豆菌)が注目された。故に一部では蒸した大豆に試料懸濁液を撒き、粘った大豆のみを取り出し、*B. subtilis* の選択的な分離培養を試みた。その結果、全294株を分離し16S rRNA 遺伝子解析すると、*Bacillus* 属に属す分離株が殆どであった。本細菌属が有する芽胞形成能によって大気中の環境ストレスへの耐性を持ち、生存した事が原因として考えられる。次に5種の多型遺伝子を決定し、株レベルでの系統分類学的解析をした。その結果 *B. subtilis* 群の系統樹上で、敦煌市, 金沢市及び立山山岳のエアロゾル試料から得られた株が99%の相同性で近縁となり、既知配列とは異なる一つのクラスターを形成した(Fig.1)。更に、*B. amyloliquefaciens* 群の系統樹では、ツォクトオボー市及び黄砂日の金沢市のエアロゾル試料から得られた株が100%の相同性を示し、珠洲市上空3000m から得た株と共にクラスターを形成した(Fig.2)。これらの結果から、本株の長距離輸送が示唆された。



Phylogeography analysis of Kosa bioaerosol using Multilocus sequence typing (MLST) analysis

○Kento Kawai¹, Teruya Maki², Fumihisa Kobayashi, Makiko Kakikawa, Atsushi Matsuki, Yasunori Kurosaki, Masato Shinoda, Kazunari Oonishi, Bin Chen, Guangyu Shi, Kim Yang Hoon, Chun-Sang Hong, Yasunobu Iwasaka

¹Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University, Ishikawa 920-1165, Japan, ²College of Science and Engineering, Kanazawa University

Tel: 080-1600-0732, e-mail: revolver_ocelot_m16@yahoo.co.jp

(金沢大・理工, 金沢大院・自然科学) ○山本近来, 菊川雄司, 林 宜仁

《緒言》

Lewis 酸を用いる有機合成は現代精密有機化学の中核をなしており、重要な役割を担っている。Lewis 酸試剤の反応性は構造に大きく依存するため、構造が規定された化合物を調整することが重要となる。アニオン性金属酸化物クラスターであるポリオキソメタレートは、高い分子性、熱安定性・耐酸化性を持つ触媒材料である。ポリオキソメタレートの骨格の内部に Lewis 酸性を示す金属を導入することで、構造が規定された Lewis 酸サイトが構築可能であり、エン反応、マンニヒ反応、アルドール反応などの Lewis 酸反応に高い活性を示すことが報告されている。当研究室において、希土類金属を含むポリオキソメタレートが合成され、その分子構造が明らかにされた。本研究では、イットリウムを含有したポリオキソメタレートの触媒特性について検討した。

《結果と考察》

イットリウムを含有したポリオキソメタレートは、アセトニトリル中で $[V_4O_{12}]^{4-}$ と $Y(NO_3)_3$ を反応させることで得られた(図 1)。この構造は一つのイットリウムが二つの $[V_4O_{12}]^{4-}$ で挟まれ、一つの H_2O に配位した構造であることが明らかとなった。

アセトニトリル中でのアセトフェノンのシアノシリル化反応では、 $[V_4O_{12}]^{4-}$ のみを用いた場合、 $[V_4O_{12}]^{4-}$ の表面がルイス塩基として作用し、反応が進行したと考えられる。 $Y(NO_3)_3$ だけでは反応がほとんど進行しなかった。一方、イットリウムを含有したポリオキソバナデートでは $[V_4O_{12}]^{4-}$ よりも反応性が向上していることが明らかとなった。これは、イットリウムが Lewis 酸サイトとして働くことでカルボニルを活性化させ、 $[V_4O_{12}]^{4-}$ の Lewis 塩基によりトリメチルシリルシアニド(TMSCN)が活性化されたためであると考えられる。

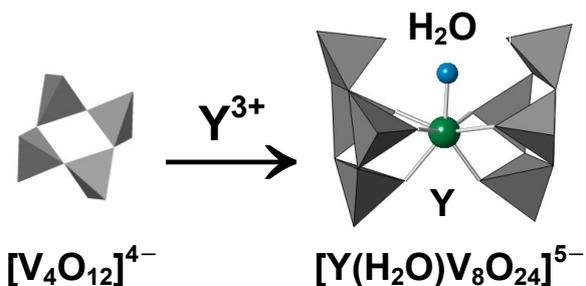
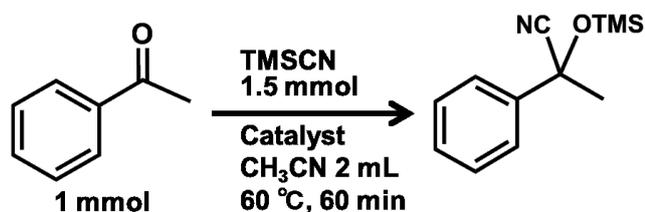


図 1. イットリウムを含有したポリオキソバナデートの合成



Catalyst (mmol)		Yield(%)
$[V_4O_{12}]^{4-}$	(0.2)	40
$Y(NO_3)_3$	(0.1)	5
$[Y(H_2O)V_8O_{24}]^{5-}$	(0.1)	85

図 2. シアノシリル化反応

Catalysis of Rare-Earth-Metal-Containing Polyoxovanadates

Chikara Yamamoto, Yuji Kikukawa, Yoshihito Hayashi

College of Science and Engineering, Kanazawa University, Kakuma, Kanazawa 920-1192, Japan

Tel : 076-264-5696, e-mail : hayashi@se.kanazawa-u.ac.jp

(金沢大・理工, 金沢大院・自然科学) ○坂本祐依, 菊川雄司, 林 宜仁

【緒言】

タングステン、モリブデン、バナジウムなどの前周期遷移金属のオキソ酸が縮合してできるポリオキソメタレートは、分子性の既定された構造を持ち、有機金属錯体や酵素に比べて、高い熱安定性、耐酸化性を有するため、触媒材料として注目されている。バナジウムを基本骨格に持つポリオキソメタレート（ポリオキソバナデート）は、タングステン、モリブデンに比べ、多彩な構造をとることが知られているが、その触媒特性に関する報告はほとんどない。これまで当研究室では、フッ化物イオンを包接したポリオキソバナデートの構造変換について検討してきた⁽¹⁾（図1）。本研究では、これらのポリオキソバナデートの酸化反応特性について検討した。

【実験】

フッ化物イオンを包接したポリオキソバナデートは既報に従い合成した⁽¹⁾。酸化反応は、蓋付き試験管に基質、酸化剤、触媒を入れ、一定の温度で反応を行った。詳細の反応条件は表1に記した。

【結果と考察】

フッ化物イオン存在下で $[V_4O_{12}]^{4-}$ に酸を添加することで、 $[V_7O_{19}F]^{4-}$ 、 $[HV_{11}O_{29}F_2]^{4-}$ が得られ、合成時にフッ化物イオンが存在しないと、 $[H_3V_{10}O_{28}]^{3-}$ が得られることが報告されている⁽¹⁾（図1）。これらの化合物存在下、テトラブチルヒドロペルオキシド(TBHP)を酸化剤として、シクロオクテンのエポキシ化反応を検討したところ、反応活性に違いが見られた（表1）。反応初期において、 $[HV_{11}O_{29}F_2]^{4-}$ は他のポリオキソバナデートに比べ、高い活性を示すことが明らかとなった。

【参考文献】

(1) Y. Kikukawa, T. Yokoyama, S. Kashio, Y. Hayashi, *J. Inorg. Biochem.* **2015**, *145*, 221-226.

Oxidation Properties of Anion-Incorporated Polyoxovanadates

Yui Sakamoto, Yuji Kikukawa, Yoshihito Hayashi

College of Science and Engineering, Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University, Kakuma, Kanazawa, 920-1192, Japan

Tel: 076-264-5696, e-mail : hayashi@se.kanazawa-u.ac.jp

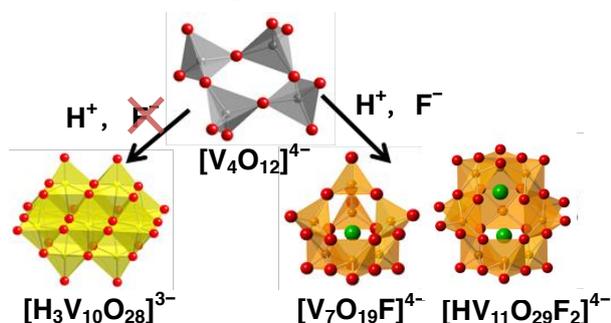


図1. フッ化物イオンを包接したポリオキソメタレートの合成。

表1. シクロオクテンのエポキシ化反応^(a)。

Entry	catalyst (μmol)	Yield %
1	$[V_4O_{12}]^{4-}$ (25)	2
2	$[H_3V_{10}O_{28}]^{3-}$ (10)	<1
3	$[V_7O_{19}F]^{4-}$ (14)	1
4	$[HV_{11}O_{29}F_2]^{4-}$ (9)	16

(a) 反応条件: シクロオクテン (1 mmol)、TBHP (1 mmol)、 CH_3CN (2 mL)、 $25^\circ C$ 、2.5 h。

(金沢大・理工, 金沢大院・自然科学) ○小野本泰介、菊川雄司、林 宜仁

【緒言】

高原子価のタングステンは、水溶液中で脱水縮合を繰り返すことでタングステン同士が酸素原子で架橋されたポリオキシメタレートを形成することが知られている。pH や濃度により、様々な化学種が溶存しており、これらを制御することは困難である。ケイ素やリンなどのヘテロ元素存在下、速度論的、平衡論的な制御を行うことでヘテロ元素を包接したポリオキシメタレートが合成され、触媒、医薬品、電気化学・光化学材料など、応用研究が盛んに行われている。数多くの研究が行われてきた一方で、ポリオキシメタレートの合成メカニズムは解明されていないのが現状である。水溶液中では複雑な挙動を示す高原子価タングステンを、有機溶媒中で脱水縮合を精密に制御することで、一つ一つの化学種を議論することが可能であると考えられる。単核メタレートから段階的にオリゴマー化していき、最終的にポリオキシメタレート骨格を構築することにより、合成のメカニズムの解明を目指す。ポリオキシメタレートは、その構造によって化学的、物理的な性質が変化することが知られており、段階的にポリオキシメタレートを合成することで、これまで以上に自在にポリオキシメタレートの構造を操ることが可能となる。

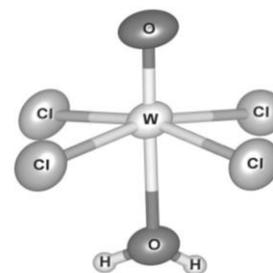


図 1. $[\text{WOCl}_4(\text{H}_2\text{O})]^-$ の構造。

【結果と考察】

塩化タングステートモノマー TBA $[\text{WOCl}_4(\text{H}_2\text{O})]$ (TBA=テトラブチルアンモニウム)は、既報に従い合成した¹⁾。塩化タングステンモノマーをアセトニトリル中で加熱攪拌すると、IR スペクトルが変化した。1000 cm^{-1} 付近に観測される吸収帯は W=O の伸縮振動に帰属され、900–600 cm^{-1} 付近に観測される吸収帯は W–O–W の伸縮振動に帰属可能であることから、加熱攪拌により、塩化タングステートモノマーが縮合したことが明らかとなった。

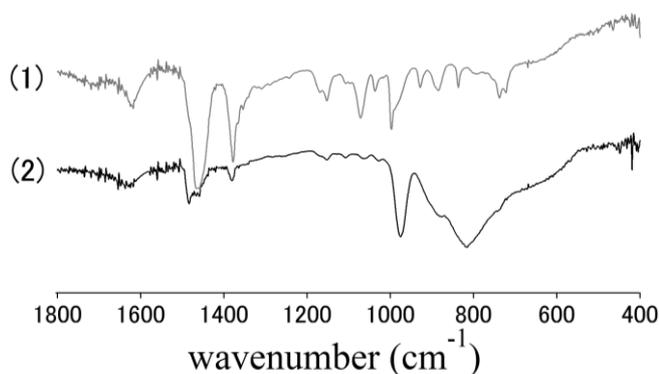


図 2. (1)TBA $[\text{WOCl}_4(\text{H}_2\text{O})]$ 、(2)TBA $[\text{WOCl}_4(\text{H}_2\text{O})]$ を加熱攪拌後に得られた化合物の IR スペクトル。

【参考文献】

1) J.V. Brenčič, B. Modec, *Inorg. Chem. Commun.* **2012**, *14*, 1369–1372.

Oligomerization of a Chlorotungstate Monomer in an Organic Medium

Taisuke Onomoto, Yuji Kikukawa, Yoshihito Hayashi

Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University, Kakuma, Kanazawa 920-1192, Japan

Tel: 076-264-5696, e-mail: hayashi@se.kanazawa-u.ac.jp

D04

化学剥離法を用いた TiO₂/グラフェンナノコンポジットの調製と光触媒への応用

(北陸先端大院マテリアル) ○加藤幸一郎, 池永拓真, 谷池俊明

[緒言] 光触媒として一般的な TiO₂ は太陽光に対する量子効率の低さに問題があり、グラフェンとのコンポジット化によってこれを改善できることが知られている^[1]。なかでも、TiO₂ とグラフェンの化学的接合性を高くし TiO₂ を薄膜化することが、電子正孔対の再結合の抑制に効果的であることが報告されている。本研究では、TiO₂ 前駆体と欠陥の少ないグラフェンが最も混合した状態であるグラフェンの Ti(OR)₄ 分散液を化学剥離法に基づき調製し、sol-gel 反応を用いて TiO₂/グラフェンナノコンポジットに変換する新規調製法の確立と光触媒材料への応用を検討した。

[実験] 化学剥離法でグラファイトから調製したグラフェンの Ti(OnBu)₄ 分散液に、室温で攪拌しながら水/ベンジルアミン (BA) 混合液を滴下し、沈殿物をヘキサン及びアセトンで洗浄した。70°C で加熱乾燥後、FTIR 分析により TiO₂ の生成を確認した。この固体 3.0 mg を 50 ppm メチレンブルー (MB) 水溶液に分散した後、可視光 (422 ~ 740 nm) を照射し、UV-Vis 測定を用いて光触媒活性を評価した。参照として、TiO₂ (TKP-102, TAYCA) 及び従来調製法による TiO₂/グラフェンナノコンポジットを用いた。従来調製法では、メタノール中に分散させた酸化グラフェン (GO) に Ti(OnBu)₄ を滴下し、溶媒熱合成法 (180°C, 24 h) に基づいて TiO₂/グラフェンナノコンポジットに変換した^[2]。

[結果・考察] 水のみをグラフェン分散液に滴下した場合、グラフェンが凝集して不均一になった。そのため、グラフェン剥離能を持つ BA と水の混合液を用いて、グラフェンの凝集を防止した。グラフェン分散液の濃度が 0.20 ± 0.03 mg/ml であるから、生成物は 0.085 ± 0.013 wt% のグラフェン含有していると考えられる。TEM 画像によりグラフェン表面に 5 nm の TiO₂ が分散していることが確認された (Fig. 1)。光触媒試験において、非晶質にもかかわらず、可視光下における光触媒活性が従来調製法と比べて大きく向上した (Fig. 2)。吸収端が可視光側に拡張されていたこと、及び、化学的接合性の高さが原因と考えられる。

[1] W. Tu et al., *Adv. Funct. Mater.*, **2013**, 23, 1743-1749.

[2] B. Jiang et al., *J. Phys. Chem. C*, **2011**, 115, 23718-23725.

Preparation of TiO₂/graphene nanocomposites based on chemical exfoliation and its application to photocatalysis

Kouichirou Katou, Takuma Ikenaga, Toshiaki Taniike

School of Materials Science, Japan Advanced Institute of Science and Technology, 1-1 Asahidai, Nomi, Ishikawa 923-1292, Japan

Tel: +81-761-51-1630, Fax: +81-761-51-1635, E-mail: s1430023@jaist.ac.jp

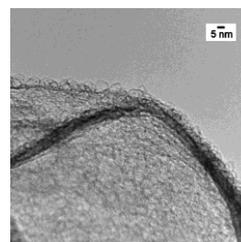


Fig. 1. TEM image of TiO₂/graphene

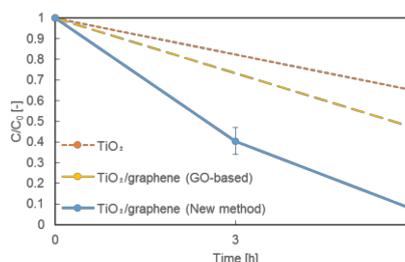


Fig. 2. Results of photocatalytic decomposition of MB under visible light

(富山大理・富山大院理工) ○手塚陽介, 柘植清志, 大津英揮

【緒言】我々は、生体内の NAD (Nicotinamide Adenine Dinucleotide) と呼ばれる補酵素の NAD⁺/NADH 型ヒドリド生成過程に着目し、NAD モデル配位子を持つ金属錯体に関する検討を行ってきた。これまでに、NAD⁺型モデル pbn 配位子を有するルテニウム錯体[Ru(bpy)₂(pbn)]²⁺ (bpy = 2,2'-bipyridine) に可視光を照射し、トリエタノールアミン (TEOA) を犠牲還元試薬、すなわち、電子源として用いることで pbn 配位子が NADH 型の pbnHH 配位子を有する[Ru(bpy)₂(pbnHH)]²⁺ へと還元される^[1,2]ことを見出してきたが、この TEOA を再生することは実質不可能であり、電子源としては不適切である。そこで、本研究では、犠牲還元試薬のより有用な物質変換を志向し、図 1 に示す新規 NAD⁺型モデル配位子である bbn (bbn = 2-(2,2'-bipyridyl)benzo[*b*][1,5]naphthyridine) を有する亜鉛錯体の合成及び物性の検討を行ったので報告する。

【結果及び考察】 bbn 配位子は、6-Acetyl-2,2'-bipyridine と 3-Amino-2-quinolinecarboxaldehyde との Friedländer 反応により合成した (収率 30%)。亜鉛錯体に関しては、Zn(AcO)₂ のメタノール溶液に 1 当量の bbn 配位子のジクロロメタン溶液を加えて攪拌し、得られた粗生成物をメタノール/ジエチルエーテルで再結晶することで黄色結晶である [Zn(bbn)(AcO)₂] を収率 58% で単離することに成功した。[Zn(bbn)(AcO)₂] 錯体の単結晶 X 線構造解析を行ったところ、Zn²⁺ に 1 つの bbn と 2 つの AcO⁻ が配位した 5 配位構造をとっていることが明らかになった。また、分光学的性質を検討するため、アセトニトリル溶液中における紫外可視吸収スペクトルや発光スペクトルの測定を行った。その結果、bbn 配位子の π-π* 遷移に由来すると考えられる吸収帯が 375 nm 付近に観測され、475 nm に発光帯を示すことが分かった。

【参考文献】

[1] T. Fukushima, T. Wada, H. Ohtsu, K. Tanaka *Dalton Trans.* **2010**, 39, 11526.

[2] H. Ohtsu, K. Tanaka *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 9792.

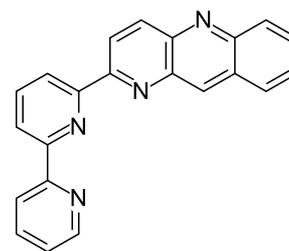


図 1 bbn 配位子の構造

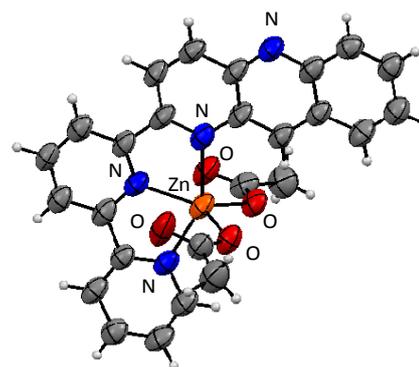


図 2 [Zn(bbn)(AcO)₂] の結晶構造

Synthesis and Property of a Zinc complex Having a Tridentate NAD Model Ligand

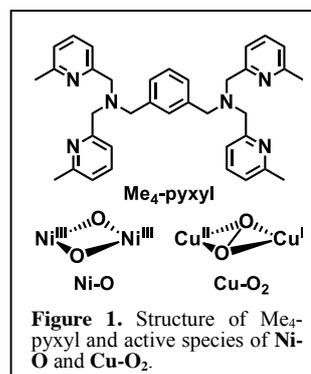
Yosuke Tezuka, Kiyosi Tsuge, Hideki Ohtsu

Faculty of Science, University of Toyama; Graduate School of Science and Engineering, University of Toyama; 3190 Gofuku, Toyama 930-8555, Japan

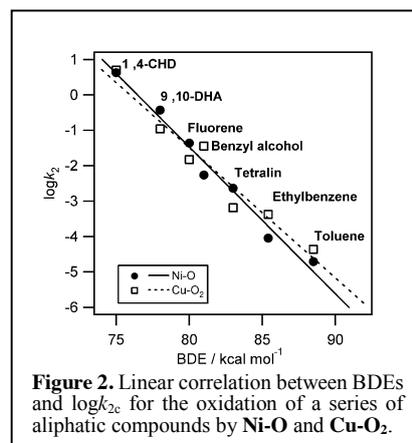
Tel: 076-445-6580, Fax: 076-445-6549, e-mail: s1240216@ems.u-toyama.ac.jp

(金沢大自然¹・九大院工²・兵庫県立大学³) ○小倉 久司¹, 山下 麻衣子¹, 古舘 英樹¹, 藤波 修平¹, 秋根 茂久¹, 酒田 陽子¹, 鈴木 正樹², 野村高志³, 小倉 尚志³

【緒言】金属-酸素 (M_m-O_n) 種によるアレーン類の水酸化やアルカン類の C-H 結合活性化反応は、酸素活性化多核金属酵素の機能モデルとして生物無機化学の重要な研究課題である。以前当研究室では、キシリル架橋骨格を有する二核化配位子 $Me_4\text{-pyxyl}$ を含む ($\mu-\eta^2:\eta^2$ -peroxo)二核 Cu(II)錯体 ($Cu-O_2$) (Figure 1) が配位子のキシリル基を水酸化することを見出した。また、この錯体は外部基質に対する親電子的反応に加えラジカル的な C-H 結合の活性化を行うことも見出した。さらに、同じ配位子を含む bis(μ -oxo)二核 Ni(III)錯体 ($Ni-O$) (Figure 1) も $Cu-O_2$ と同様に配位子のキシリル基を親電子的に水酸化するが、styrene に対してほとんど反応性を示さなかった。そこで本研究では $Ni-O$ の C-H 結合活性化能を調べるため、75 ~ 88.5 kcal mol⁻¹ の BDE を持つ様々な外部基質との反応を検討し、 $Cu-O_2$ との比較を行った。



【結果と考察】 $Ni-O$ と 1,4-CHD, 9,10-DHA, fluorene, benzyl alcohol, tetralin, ethylbenzene, toluene との反応の速度論的研究を行った。基質濃度は $Ni-O$ に対して大過剰であり、錯体の分解反応は擬一次速度則に従った。擬一次速度定数 k_{obs} とこれら基質の濃度変化は直線を与え、その傾きから二次速度定数 k_2 を見積もり、基質の BDE と k_2 の相関を調べた。その結果、得られた k_2 の対数値と BDE の間には良好な直線関係が得られた (Figure 2)。これは、 $Ni-O$ による外部基質の酸化反応は水素原子引き抜き反応 (HAT) で進行することを示唆している。また、直線の傾きが $Cu-O_2$ とほとんど変わらないことから、 $Ni-O$ の水素原子引き抜き能は $Cu-O_2$ と同程度であることが明らかとなった。次にこれら錯体の反応場の大きさを推定するために、cumene や triphenylmethane (TPM) などの嵩高い基質との速度論的研究を行った。 $Ni-O$ では cumene は同程度の BDE をもつ tetralin と k_2 を比較すると約 1/4 になり、TPM は fluorene と k_{obs} を比較すると約 1/70 になっていることから、反応が著しく遅くなることがわかった。また $Cu-O_2$ と cumene や TPM の反応は自己分解速度と変わらなかった。以上の結果から $Ni-O$ と $Cu-O_2$ は、基質のサイズを認識し酸化反応を制御する反応場を有すると考えられる。



次にこれら錯体の反応場の大きさを推定するために、cumene や triphenylmethane (TPM) などの嵩高い基質との速度論的研究を行った。 $Ni-O$ では cumene は同程度の BDE をもつ tetralin と k_2 を比較すると約 1/4 になり、TPM は fluorene と k_{obs} を比較すると約 1/70 になっていることから、反応が著しく遅くなることがわかった。また $Cu-O_2$ と cumene や TPM の反応は自己分解速度と変わらなかった。以上の結果から $Ni-O$ と $Cu-O_2$ は、基質のサイズを認識し酸化反応を制御する反応場を有すると考えられる。

Oxidation reactivity of dicopper and dinickel complexes containing active oxygen reactive species

Hisashi Ogura, Maiko Yamashita, Hideki Furutachi, Shuuhei Fuzinami, Masatatsu Suzuki, Shigehisa Akine, Youko Sakata, Takashi Nomura, Takashi Ogura

Coordination Chemistry, University of Kanazawa, Ishikawa 920-1192, Japan

Tel: 076-264-5620, Fax: 076-264-5742, e-mail: hisashi5@stu.kanazawa-u.ac.jp

(金沢大院自然¹・兵庫県立大理²・九大院工³) ○関野 実緒¹、梶川華子¹、古舘 英樹¹、藤波 修平¹、秋根 茂久¹、酒田 陽子¹、野村 高志²、小倉 尚志²、鈴木 正樹³

【緒言】生体系には二核鉄中心により酸素分子を活性化し、メタンをメタノールに酸化するメタンモノオキシゲナーゼ(MMO) やトルエンを水酸化するトルエンモノオキシゲナーゼ(TMO) などがある。先に我々は、図 1 に示した Me₄-tpdp を含む二核鉄(III) ペルオキシ錯体

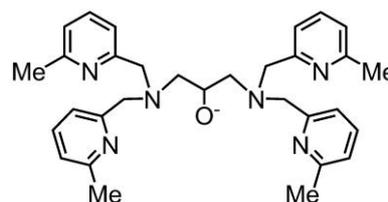


図 1. Me₄-tpdp

[Fe^{III}₂(Me₄-tpdp)(Ph₃CCO₂)(O₂)]²⁺ が、親電子的反応によるスチレンのエポキシ化や、水素原子引抜によるアルカンの C-H 結合の活性化など幅広い酸化反応性を示すことを報告している。また、この錯体のカルボン酸イオン架橋を二つの塩化物イオンに変えた二核鉄(III)ペルオキシ錯体[Fe^{III}₂(Me₄-tpdp)(O₂)Cl₂]⁺ (**1-O₂**) は、配位子のメチル基を水酸化することも報告している。そこで本研究では、**1-O₂** の外部基質に対する反応性を検討した。

【結果と考察】**1-O₂** と toluene、9,10-DHA、benzyl alcohol との反応性を、酸素雰囲気下、25 °C、MeCN 中で調べた。GC-MS による生成物分析の結果、benzyl alcohol との反応でのみ、酸化生成物である benzaldehyde が確認された。そこで **1-O₂** と benzyl alcohol との速度論的研究を酸素雰囲気下、25 °C、MeCN 中に行った。その結果、得られた速度定数 (*k*_{obs}) は benzyl alcohol の濃度に依存せずほぼ一定の値をとった(図 2)。また、生成物分析により速度論的同位体効果 (KIE) を求めると KIE 値は ~3 であった。従って、**1-O₂** による benzyl alcohol の酸化の律速段階は、O-O 結合の開裂であり、生成するオキシ種として benzyl alcohol の benzyl 位の水素原子引抜により酸化反応を行っていることが示唆された。

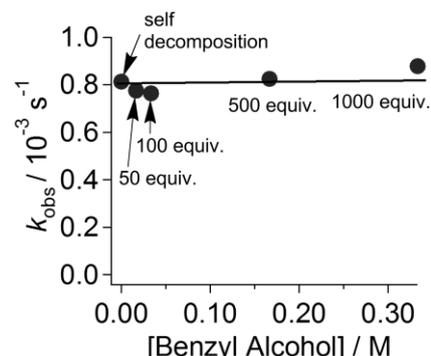


図 2. Plots of *k*_{obs} vs the concentration of benzyl alcohol for the reaction with **1-O₂** in MeCN at 25 °C under O₂.

Oxidation Reactivity of a Peroxodiiron(III) Complex with Chloride ions

Mio Sekino,¹ Hanako Kajikawa,¹ Hideki Furutachi,¹ Shuhei Fujinami,¹ Sige-hisa Akine,¹ Yoko Sakata,¹ Takashi Nomura,² Takashi Ogura,² Masatatsu Suzuki³

¹Department of Chemistry, Division of Material Science, Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University, Kakuma-machi, Kanazawa 920-1192, Japan

²Picology Institute, Graduate School of Life Science, University of Hyogo, Ako-gun, Hyogo 678-1297, Japan

³Department of Chemistry and Biochemistry, Graduate Engineering, Kyushu University, 744 Moto-oka, Nishi-ku, Fukuoka 819-0395, Japan

(金沢大自然¹・兵庫県立大学²・九大院工³)○東條 莉奈¹・石黒 智子¹・
古舘 英樹¹・藤波 修平¹・秋根 茂久¹・酒田 陽子¹・野村 高志²・
小倉 尚志²・鈴木 正樹³

生体系にはカルボン酸架橋を含む二核鉄中心により酸素分子を活性化し、メタンをメタノールに水酸化するメタンモノオキシゲナーゼ (MMO) やトルエンを水酸化するトルエンモノオキシゲナーゼ (TMO) などがある. 先に我々は, Me₄-tpdp を配位子に有する二核鉄(III)ペルオキシ

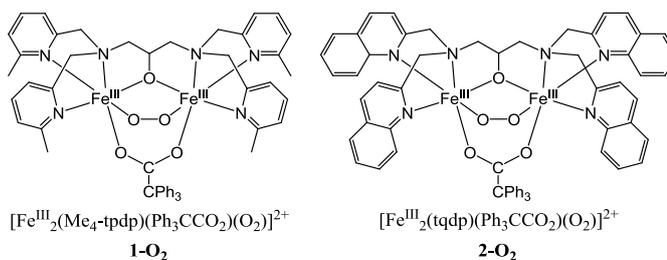


Figure 1. Structures of **1-O₂** and **2-O₂**

錯体 $[\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{Me}_4\text{-tpdp})(\text{Ph}_3\text{CCO}_2)(\text{O}_2)]^{2+}$ (**1-O₂**) が, 親電子的な反応によるスチレンのエポキシ化や, 水素引き抜き反応によるトルエンの酸化など幅広い酸化反応性を示すことを見出している.

本研究では, サイドアームにキノリル基を有する二核化配位子 tqdp を用いて二核鉄(III)ペルオキシ錯体 $[\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{tqdp})(\text{Ph}_3\text{CCO}_2)(\text{O}_2)]^{2+}$ (**2-O₂**) を新規に合成し, サイドアームの変化が外部基質に対する酸化反応性に与える影響を調べた.

2-O₂ の外部基質 (toluene, styrene) に対する酸化反応性を -20 °C, MeCN 中で調べると, **1-O₂** と同様に外部基質に対して酸化能を持つことがわかった. そこで, **2-O₂** とこれら外部基質との速度論的研究を行った結果, 外部基質を含む **2-O₂** の分解も擬一次速度則に従うことがわかった. 外部基質の濃度を変化させ, 二次速度定数 k_2 を求めたところ, toluene では $3.4 \times 10^{-5} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, styrene では $2.1 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ となった.

(Figure 2) 以上の結果より, サイドアームにキノリル基を有する **2-O₂** の外部基質に対する酸化反応性は, サイドアームに 6-メチルピリジル基を有する **1-O₂** よりも, toluene では約 2 倍, styrene では約 3 倍高いことが明らかになった.

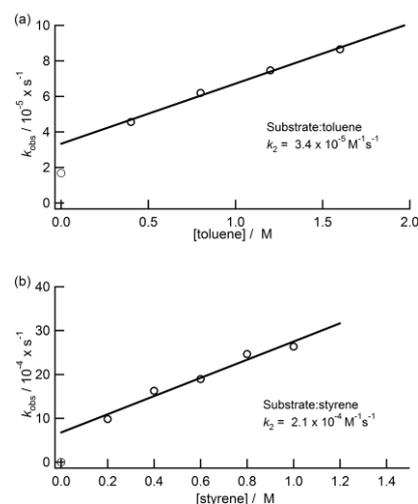


Figure 2. Plot of k_{obs} of the decomposition of **1-O₂** vs concentrations of toluene (a) and styrene (b) in MeCN at -20 °C.

Oxidation reactivity of (μ -peroxo)diiron(III) complex having a carboxylate bridge

(¹Kanazawa Univ.; ²Univ. of Hyogo; ³Kyushu Univ.) Rina TOUJOU¹, Tomoko ISHIGURO¹, Hideki FURUTACHI¹, Shuhei FUJINAMI¹, Shigehisa AKINE¹, Yoko SAKATA¹, Takashi NOMURA², Takashi OGURA², Masatatsu SUZUKI³

Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University, Kakuma-machi, Kanazawa 920-1192, Japan

Tel: 076-264-5972, Fax: 076-264-5742, e-mail: riiii-z7@stu.kanazawa-u.ac.jp

(福井大工) ○近藤克紀 大神直也 金在虎 米沢晋 高島正之

1) 緒言

近年、実用金属で最も軽いマグネシウムを母材とした炭素繊維強化金属(CFRM)は軽量で高強度な耐熱性や電気伝導性に優れた材料として応用が期待されている。しかし、炭素繊維(CF)と母材である合金材料間に炭化物が形成するため、密着性が悪く期待される強度が得られない。これまでに、CF と合金材料とそれぞれ親和性が高いニッケル/銅の二層めっき層を形成することで、高強度を有する CFRM 複合体の開発している。本研究では、ニッケルより炭素繊維と親和性が高く、耐摩耗性や密着性に優れていることから、クロム層を代用に形成することによる機械的強度への影響について試みた。

2) 実験方法

前処理に炭素繊維の束を界面活性剤(5 倍希釈)処理、塩酸(100 倍希釈)処理を行った。その後、電気クロムめっきの電圧を 5V とし、電流、時間、液温を Table1 に示す条件で行った。その後 SEM で表面状態及びめっき膜厚の均一性の観察を行った。またホットプレス法によって CFRM 複合体試料を作製し、各試料の強度試験を行った。

Table1 Plating conditions

Sample	Current [A]	Time [min]	Temperature [°C]
(1)	3	20	60
(2)	1	60	60
(3)	3	120	60
(4)	1.5	120	25
(5)	3	120	25

3) 結果と考察

めっき液浴の温度を低くし、高電流にすることで CF の全体的にめっきを行うことが出来た。液温によってめっきの付き具合が大きく変わることが分かった。液温 60°C の場合 CF の高電流部分のみにクロムの析出が確認でき、25°C の場合全体に均一なめっきを行うことが出来た。



Fig.1. photograph of each sample (Table 1)

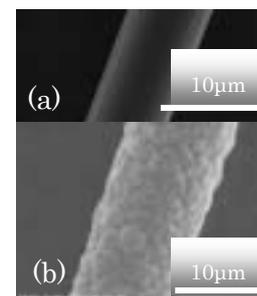


Fig.2. SEM images of samples. [(a) untreated, (b) Cr plated]

Effects of Cr plating on the mechanical properties of the carbon fiber reinforced metal (CFRM)

Katsutoshi Kondo, Naoya Ogami, Jae-Ho Kim, Susumu Yonezawa, Masayuki Takashima

Faculty of Engineering, University of Fukui, 3-9-1 Bunkyo Fukui 910-8507, Japan

Tel : 0776-27-8910, Fax : 0776-27-8767, e-mail : yonezawa@matse.fukui-u.ac.jp

D10

様々なガラス材料への金属めっき膜の形成と表面フッ素化による影響

(福井大工) ○齊藤和也、大神直也、鰐淵秀久、金 在虎、米沢 晋、高島正之

1.緒言

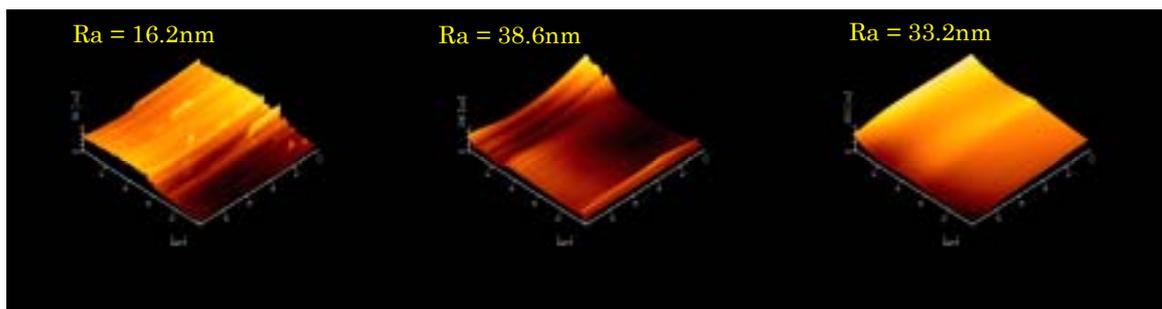
ガラスというものは、透過性・耐薬品性に優れ、また熱伝導率や熱膨張率も低く、表面も滑らかであり、身の回りの様々な製品に使用されている。しかし、ガラスは不導体材料であることから、その応用分野が制限されていた。そこでガラス表面に金属膜を形成させ、ガラス材料に金属材料の性質の付加をする研究が行なわれている。しかし、ガラスと金属膜との密着性が悪く、導電率の低下や耐久性の低下などが課題として残っている。本研究では、ガラス材料表面にフッ素修飾を行い、表面改質による金属薄膜との密着性向上を試みた。

2.実験方法

板状のガラス(1cm×1cm)をステンレス製反応管内に入れ、1 Pa 以下の真空下においた後、フッ素ガスを導入した。反応時間を1時間とし、反応圧力を30torrの条件でフッ素化処理を行った。そして、フッ素処理後に試料をエタノールで超音波洗浄し、フッ素処理のみの試料と共に AFM やレーザー顕微鏡で試料の表面の凹凸状態の観察を行なった。また FT-IR で表面の構造の変化を測定し、接触角を測定し表面の親水性を測定した。さらに、これらの試料に対してニッケル無電解めっきを行った後、めっき面に対してセロテープを用いた引き剥がし試験を行い密着性の評価を行った。

3.結果と考察

未処理の試料表面には凹凸は確認されなかったが、フッ素処理を行った試料の表面には微小ではあるが凹凸の形成が確認された。またフッ素処理のみの場合とフッ素処理後にエタノール洗浄した場合も共に表面の親水性が増していたことが接触角評価により確認された。



(a) untreated

(b) fluorinated

(c) ethanol washing of (b)

Fig.1. AFM images of the untreated and fluorinated samples

Studies on the adhesion between the plated film and the surface modification of glass material using fluorine gas

Kazuya Saitoh, Hidehisa Wanibuchi, Jae-Ho Kim, Susumu Yonezawa, Masayuki Takashima

Faculty of Engineering, University of Fukui, 3-9-1 Bunkyo Fukui 910-8507, Japan

Tel : 0776-27-8612, Fax : 0776-27-8612, e-mail : kim@matse.fukui-u.ac.jp

(福井大工) ○島村隼人、鴻野美和、金在虎、米沢晋、高島正

1. 緒言

近年、リチウムジルコネート (Li_2ZrO_3) は主に核融合や電池の分野で二酸化炭素の吸収材料として注目されている。吸収材料としては、より粒子径は小さく、反応面積の大きい物が常に求められている。しかし焼成温度が約 1400°C という非常に高い温度条件を必要とすることと、それに伴う粒子成長制御が非常に難しい課題が残っている。本研究では、原料である酸化ジルコニウム (ZrO_2) 粒子表面にフッ素処理を行い、リチウムジルコネート (Li_2ZrO_3) 材料の焼結特性への影響について検討を行った。

2. 実験方法

酸化ジルコニウム (ZrO_2) 粒子の表面フッ素化については、室温、 $100\sim 760\text{Torr}$ 、 $1\sim 5$ 時間の条件下で行った。その後、炭酸リチウム (1mol)、フッ素化した酸化ジルコニウム (1mol) をボールミルにて 1 時間混合し、 70°C で 24 時間真空乾燥した。その後、 $900\sim 1150^\circ\text{C}$ 、 $5\sim 24$ 時間の条件下で焼結処理を行った。得られた各試料については、XRD、XPS、SEM などの分析法を用いて特性評価を行った。

3. 結果

Fig.1 では異なるフッ素圧処理の ZrO_2 を用いた Li_2ZrO_3 の XRD の分析結果を示している。XRD の分析結果より、未処理の ZrO_2 を用いた試料(c)とフッ素処理試料(a, b)を比較した結果、全ての試料について、 Li_2ZrO_3 のピークが確認された。また、フッ素化処理による Li_2ZrO_3 材料の焼結特性への影響については、ポスター発表にて説明する。

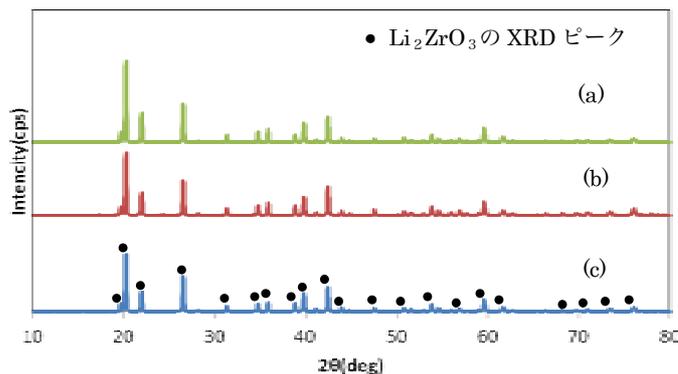


Fig.1 XRD patterns for Li_2ZrO_3 the synthesized at each fluorination pressure of ZrO_2 . [(a)200torr, (b)100Torr, (c)untreated]

Effects of surface fluorination on the sintering properties of the ceramic materials

Hayato Shimamura, Miwa Kouno, Jae-Ho Kim, Susumu Yonezawa, Masayuki Takasima

Faculty of Engineering, University of Fukui, 3-9-1 Bunkyo Fukui 910-8507

Tel :0776-27-8612, Fax :0776-27-8612, e-mail :kim@matse.u-fukui.ac.jp

D12

フッ素ガスを用いた SiC の表面改質とめっき膜との密着性に関する研究

(福井大工) ○高木雄太、西村文弘、大神直也、金在虎、米沢晋、高島正之

1) 緒言

近年の電子機器は、半導体素子の微細化により小型化、多機能化、高集積化されている。半導体素子の微細化には、微細孔・溝めっきや薄膜めっきなどの微細加工が必要となる。しかし、孔や溝にめっき液が入りにくいことや密着性などの問題がある。本研究では、SiC 表面にフッ素修飾を行うことで、表面改質を行い、金属めっき膜との密着性やめっき液との濡れ性の向上を試みた。

2) 実験

板状の試料(5mm×5mm)をステンレス製反応官内に入れ、1Pa 以下の真空下においた後、フッ素ガスを導入した。反応温度を室温 (25°C) と一定にして、フッ素圧力と時間を変化した(Table 1)。その後、レーザー顕微鏡またはSEMで試料表面の状態及び凹凸の観察を行い、水の接触角の測定を行った。これらの試料に対して、無電解ニッケルめっきを行った後、めっき面に対してセロハンテープを用いて引き剥がし試験を行い、密着性の評価を行った。

Table 1 Reaction condition

Sample	Fluorine pressure [torr]	Reaction time [min]
(a)	0	120
(b)	20	120
(c)	100	120
(d)	200	120

3) 結果と考察

フッ素処理することで試料表面に凹凸を形成することができた。しかし、これらの試料にめっきを施し、テープ試験を行ったところ全て剥がれてしまった。SiC 表面に均等に凹凸を形成することができなかったからだと考えられる。優れた密着性を得るためにはある程度の凹凸が必要であることが分かった。

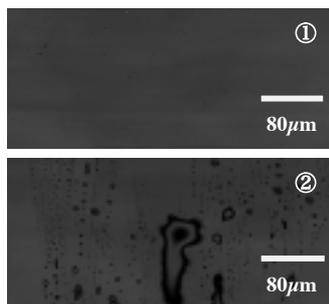


図 1. 各試料のレーザー顕微鏡観察結果
[①未処理試料, ②フッ素化試料]

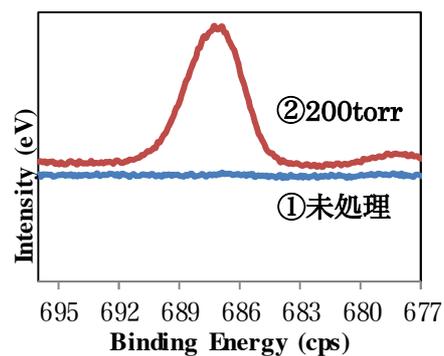


図 2. 各試料の XPS 分析結果

Effects of surface fluorination on the adhesion between SiC and metal plating film

Yuta Takagi, Humihiro Nishimura, Naoya Ogami, Jae-Ho Kim, Susumu Yonezawa, Masayuki Takashima

Faculty of Engineering, University of Fukui, 3-9-1 Bunkyo Fukui 910-8507, Japan

Tel : 0776-27-8910, Fax : 0776-27-8767, e-mail : yonezawa@matse.fukui-u.ac.jp

D13

表面フッ素処理による炭素ナノ粒子の表面特性への影響とその評価

(福井大工) ○細川順平, 前川薫, 金在虎, 米沢晋, 高島正之

1. 緒言

近年炭素ナノ粒子は着色性や耐熱性などの性質をもつため様々な用途に用いられている。しかし大きな比表面積と表面の炭化水素的気質により大気中に長時間放置すると表面が酸化変性する問題がある。そこで炭素ナノ粒子に表面処理を施すことにより表面の酸化変性を防ぎ、表面に新たな特性を付けることができる。本研究では炭素ナノ粒子の表面にフッ素化処理を施すことにより炭素ナノ粒子の表面特性がどのように変化するのかを評価する。

2. 実験方法

板状の黒鉛ナノ粒子をステンレス製反応管内に入れ、1 Pa 以下の真空下においた後、フッ素ガスを導入した。反応温度を室温 (25°C) とし、反応圧力および反応時間を Table 1 に示す条件で行った。Sample(b) の場合、フッ素化処理後、異なる灰色と黒色の試料が含まれており、分けてそれぞれ 1,2 とした。XPS,XRD,FT-IR など結晶構想や表面の結合状態を確認し、SEM で表面を観察した。また、得られた試料の表面特性変化を観察するために、水溶液中での沈降実験を行い、親水疎水試験として評価した。

Table 1 Sample names and reaction conditions

Sample	Fluorine pressure[torr]	Reaction temperature[h]
(a)	0	0
(b-1,2)	706	60
(c)	760	60
(d)	760	300
(e)	1140	60

3. 結果と考察

XRD、FT-IR 分析結果より、フッ素化試料の結晶構造変化が確認された。また、表面状態の変化も XPS 分析結果から確認できた。Fig.1 に示している各試料の沈降実験では、1 時間後、フッ素化の条件によって、粒子の分散状態が変化していることが確認された。

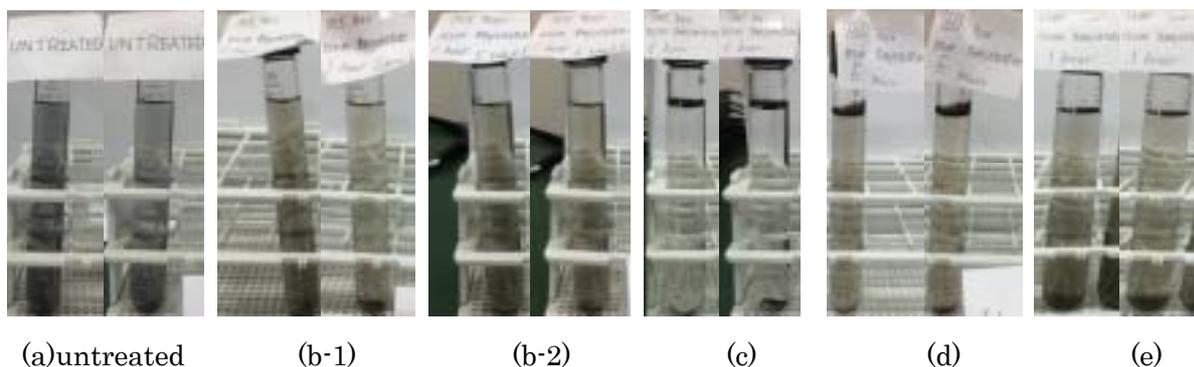


Fig.1. Photographs of sedimentation test of each sample. [left: 0 min, right: 1 h passed]

Effects of surface fluorination on the surface properties of carbon nano particles

Junpei Hosokawa, Kaoru Maekawa, Jae-Ho Kim, Susumu Yonezawa, Masayuki Takashima

Faculty of Engineering, University of Fukui, 3-9-1 Bunkyo Fukui 910-8507, Japan

Tel : 0776-27-8612, Fax : 0776-27-8612, e-mail : kim@matse.fukui-u.ac.jp

(福井大工) 三宅光一、木村隆志、金 在虎、米沢 晋、高島正之

1. 緒言

TiO₂ は光触媒性を持ち、防汚や抗菌、脱臭、大気浄化などの機能を持つ。また、TiO₂ が光触媒性を出すには紫外線領域の波長(388nm 以下)が必要となる。太陽光にはこの領域の紫外線は含まれるが、蛍光灯などから発せられる光はこれらの領域を含んでいない。本研究では、フッ素化した TiO₂ 粉末と過酸化水素水と反応させることより合成できたチタン含有溶液を用いて、SiO₂ の表面に TiO₂ 皮膜を形成させ、可視光応答型 TiO₂@SiO₂ 複合体の合成を試みた。

2. 実験方法

酸化チタン粉末をフッ素化後、15%の過酸化水素水と混合し酸化チタン含有溶液を作製した。SiO₂ 粒子と酸化チタン含有溶液をアンモニアで pH 調整後 20 時間攪拌、吸引ろ過を行い 70°C の乾燥器で 20 時間乾燥させた。その後、電気炉で焼成を行った。焼成条件は 300°C、5h、空気中で行った。その後、XPS、XRD、SEM-EPMA を用いて、各試料の表面状態及びチタンのコーティングの状態などの分析を行った。その後、暗室内における紫外線照射によるメチレンブルーを用いた光触媒特性評価を行った。さらに、可視光照射による可視光領域下での光触媒特性評価も行った。

3. 結果

SiO₂ 粒子表面に均一な TiO₂ 膜を形成するために、様々な条件下で焼成を行った。結果を Fig.1 に示す。結果的に、SiO₂ 粒子表面に均一な TiO₂ 膜を形成するには、300°C、5h での焼成条件が必要であった。また、作製した TiO₂@SiO₂ 複合体を用いて暗室内における紫外線照射によるメチレンブルーを用いた分解実験を行った結果を Table1 に示す。TiO₂ 単体による分解率とほぼ同じ数値であったことで、表面に TiO₂ 膜が形成していることが確認できた。可視光における特性評価結果についてはポスターで述べる。

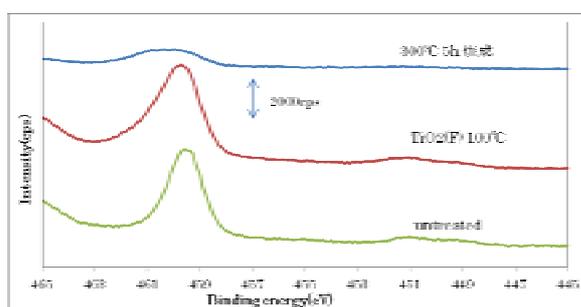


Fig.1 XPS (Ti) data of samples.

Table.1 MB 分解実験における時間変化での吸光度の変化

	吸光度(Abs)	分解率(%)
0h	2.697	
12h	1.705	36.7816
24h	1.151	57.323
36h	0.888	67.0745
48h	0.659	75.5654

Preparation and characterization of visible light responsive photocatalyst TiO₂@SiO₂ composite particles using Ti solutions

Koichi Miyake, Takashi Kimura, Jae Ho Kim, Susumu Yonezawa, Masayuki Takasima

Faculty of Engineering, University of Fukui, 3-9-1 Bunkyo Fukui 910-8507

Tel :0776-27-8910, Fax :0776-27-8767, e-mail :kim@matse.fukui-u.ac.jp

(福井大工) ○山崎孝也、山田駿介、出蔵恵二、金在虎、米沢晋、高島正之

1. 緒言

リチウム二次電池における充放電は正極活物質と電解液、導電材からなる三相界面近傍でのリチウムイオンの挿入、脱離のプロセスを含んでおり、正極活物質の表面の改質は電池性能に大きな影響を与えるものと考えられる。本研究では、正極活物質となるニッケルコバルトマンガン酸リチウムの表面フッ素修飾を行い、電気化学特性に与える影響を検討した。さらに、充放電前後の未処理の試料とフッ素化した試料の結晶状態を観察、比較し、フッ素化による放電特性への影響のメカニズムの解明を行った。

2. 実験

試料($\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$)のフッ素修飾は NF_3 ガスを用い 10torr、30torr、50 torr、100 torr で行った。活物質(ニッケルコバルトマンガン酸リチウム及びその表面フッ素化試料)、導電剤(acetylene black)、結着剤(PVDF)を 8:1:1 の質量比で混練し、アルミ箔上にドクターブレードで塗工して乾燥させ、円形に切り取ったものを作製し、それを正極とした。対極には金属リチウムを使用し、電解液は LiPF_6 1.0mol/l PC+DME (1:1vol)を使用した。充放電試験は充電は常に 0.1C、放電は 0.1C を 3 サイクル、1C を 50 サイクルまた 0.1C を 3 サイクル順で、終止電位 4.5V、終止電位 3.0V の条件で行った。結晶状態は、電子線後方散乱法(EBSD)で観察した。

3. 結果と考察

Fig. 1 に各試料の充放電結果を示している。放電結果から NF_3 でフッ素化した方が充放電の容量が高くなった。これはリチウムイオンの挿入脱離が NF_3 のフッ素化によりスムーズになったことで起きたと考えられる。EBSD 法による各試料の結晶状態の測定結果については、ポスターにて述べる。

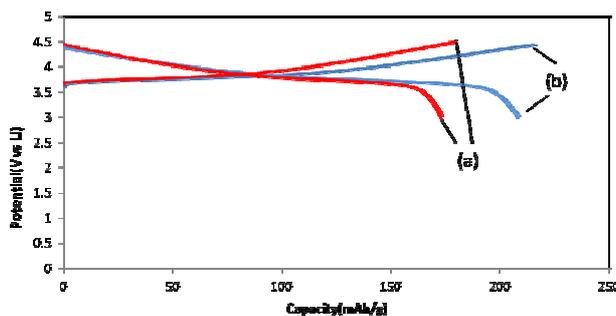


Fig 1. Charge and discharge curves of untreated and fluorinated by NF_3 samples. [(a) untreated, (b) fluorinated with NF_3 at 1.33kPa]

Effects of various morphologies of cathode active material on the electrochemical property of lithium ion battery using surface fluorination

Takaya Yamazaki, Shunsuke Yamada, Keiji Degura, Jae-Ho Kim, Susumu Yonezawa, Masayuki Takashima
Faculty of Engineering, University of Fukui, 3-9-1 Bunkyo Fukui 910-8507, Japan

Tel : 0776-27-8910, Fax : 0776-27-8767, e-mail : yonezawa@matse.fukui-u.ac.jp

D16

表面フッ素化処理が及ぼす炭素繊維強化プラスチック複合体の機械的強度への影響

(福井大工) 山本高敬、飯塚勇輝、金在虎、米沢晋、高島正之

1. 緒言

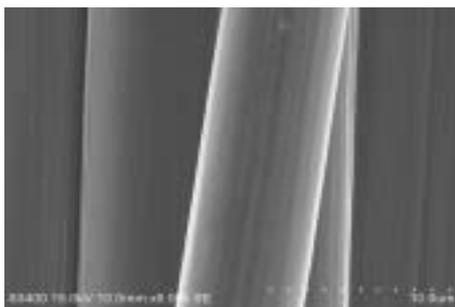
炭素繊維強化プラスチック (CFRP) は軽量、比強度・比剛性に優れる、自由な形状に成形可能、などといった特徴を生かして、従来の部品代替材料として用いられており、特に飛行機といった輸送機器への材料として注目を浴びている。しかし、母材と強化材の界面における親和性が低いことにより、界面強度が劣るなど課題が多く残っている。本研究では、強化剤である炭素繊維 (CF) 表面にフッ素修飾を行い、表面改質をすることで、母材との親和性を向上させることで、高強度を有する炭素繊維強化プラスチック (CFRP) の開発を試みた。

2. 実験方法

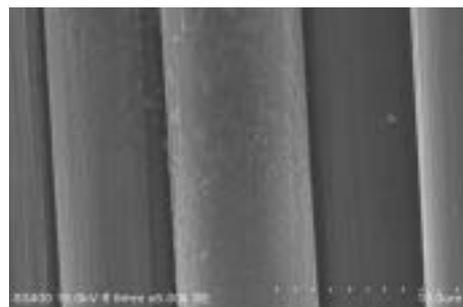
強化材である炭素繊維 (CF) の表面フッ素化については、フッ素ガス (99%) を用いて様々な条件下で表面処理を行った。反応温度は、25~100°C、フッ素時間は 1~5 h、フッ素圧力は 0-760 torr で行った。また、CF と PP (Polypropylene) との界面せん断強度を測定する方法として、複合材界面特性評価装置を用いたマイクロドロップレット法を用いて測定した。各試料の表面・界面状態には、SEM、XPS、FT-IR などを用いて測定した。

3. 実験結果

未処理 CF とフッ素化した CF を SEM で表面観察を行った (Fig.1,2)。フッ素処理 CF 試料は圧力 760torr、温度 25°C、反応時間 1h で処理した試料を用いた。Fig.2 より、フッ素化したことによって表面が粗くなっており、表面改質できたことが確認できた。各試料と PP との界面せん断強度結果については、ポスター発表にて述べる。



Fig,1 SEM image of untreated CF



Fig,2 SEM image of fluorinated CF

Effect of surface fluorination on the mechanical strength of the carbon fiber reinforced plastic (CFRP) composite materials

Takanori Yamamoto, Yuki iiduka, Jae Ho Kim, Susumu Yonezawa, Masayuki Takashima

Faculty of Engineering, University of Fukui, 3-9-1 Bunkyo Fukui 910-8507, Japan

Tel: 0776-27-8910, Fax: 0776-27-8767, e-mail: yonezawa@matse.u-fukui.ac.jp

D17

チタン含有溶液を用いたチタン酸カルシウムの作製とその特性評価

(福井大工) 横井孔貴、前川薫、金在虎、米沢晋、高島正之

1) 緒言

チタン酸カルシウム (CaTiO_3) はセラミック誘電体であり、電子機器の小型化、高性能化に伴いさらなる微粒子化、高性能化が求められている。しかし、従来の固相反応では、粒子成長による誘電率の低下などまだ課題が多く残っている。本研究では、新規作製プロセスとして二酸化チタンをフッ素処理後得られるチタン含有溶液を用いて、高誘電率を有するチタン酸カルシウムナノ粒子の作製を試みた。

2) 実験方法

市販の二酸化チタン(ST-21)を表面フッ素処理し、フッ素化された二酸化チタン粒子を作製した。その後試料 10 g に対して濃度 15%の過酸化水素水 228ml と混合することで、チタン含有溶液を作製した。次に、作製したチタン含有溶液の pH をアンモニアにより調整し、カルシウム化合物 (今回は水酸化カルシウム)、超純水とともに反応器内に入れて密封し、 200°C で 10h 加熱して水熱合成を行った。水熱合成後に生成した沈殿を濾過して乾燥させた後、XRD で分析を行い、結晶状態の確認をした。また、SEM を用いて粒子の様子を確認した。

3) 結果と考察

Fig:1 に作製したチタン酸カルシウムの XRD 結果、Fig:2 に FE-SEM の画像を示している。XRD 測定の結果より、生成物がチタン酸カルシウムであることが確認できた。また、SEM 画像より、約 $5\mu\text{m}$ の平均粒径をもつ CaTiO_3 粒子が確認されており、さらなる微細化を行うために、焼成条件などの見直しが必要と考えられる。

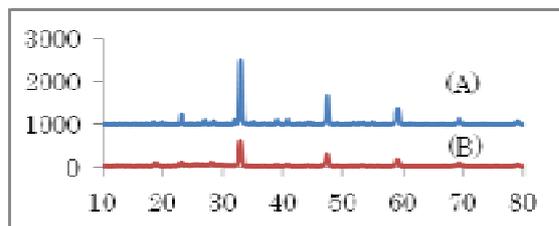


Fig1. XRD patterns of CaTiO_3 samples

[A: our sample, B: commercial thing]

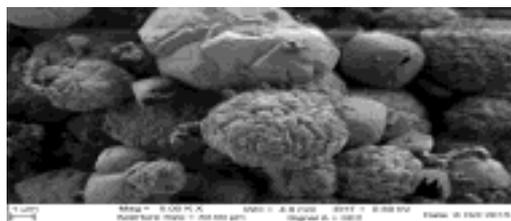


Fig2. FE-SEM of image of prepared CaTiO_3

Preparation and characterization of CaTiO_3 using water-soluble titanium complexes

Koki Yokoi, Kaoru Maekawa, Jae-Ho Kim, Susumu Yonezawa, Masayuki Takashima

Faculty of Engineering, University of Fukui, 3-9-1 Bunkyo Fukui 910-8507, Japan

Tel : 0776-27-8612, Fax : 0776-27-8612, e-mail : kim@matse.u-fukui.ac.jp

(金沢大・理工, 金沢大院・自然科学) ○中野雅人, 酒田陽子, 秋根茂久

【序論】Saloph 配位子は、遷移金属イオンと錯形成することで生じる負に分極したフェノキソ酸素が他のカチオンに配位することが知られており、当研究室ではこれまでに複数の saloph 部位を導入した多様なメタロホスト分子の開発を行ってきた。一方、平面型分子は集積方向を厳密に規定できることから、さまざまな機能性分子の集積化を行う上で有用なビルディングブロックとなる。本研究では、二つの saloph 部位をキサントレン骨格で連結した新規な平面型メタロホスト L^1Ni_2 および L^2Ni_2 を設計・合成し、その構造解析やカチオン認識能についての検討を行ったので報告する。

【結果と考察】キサントレンを出発原料として 5 段階でジアルデヒド **1** を得た後、1,2-フェニレンジアミン(**2a**)と反応させることで新規な環状配位子 H_4L^1 を合成した(Figure 1 a)。続いて配位子 H_4L^1 と酢酸ニッケル(II)を錯形成させることで、新規環状二核メタロホスト L^1Ni_2 を合成した。 H_4L^1 および L^1Ni_2 は各種スペクトルにより同定した。X 線結晶構造解析により、 L^1Ni_2 は H_4L^1 と比べて平面性が高いことが確認された(Figure 1 b,c)。 H_4L^1 および L^1Ni_2 はいずれもさまざまな有機溶媒に対する溶解性が低かった。そこで、ヘキシル基を導入して溶解性を向上させた配位子 H_4L^2 およびメタロホスト L^2Ni_2 も合成した。そのカチオン認識能についても評価したので併せて報告する。

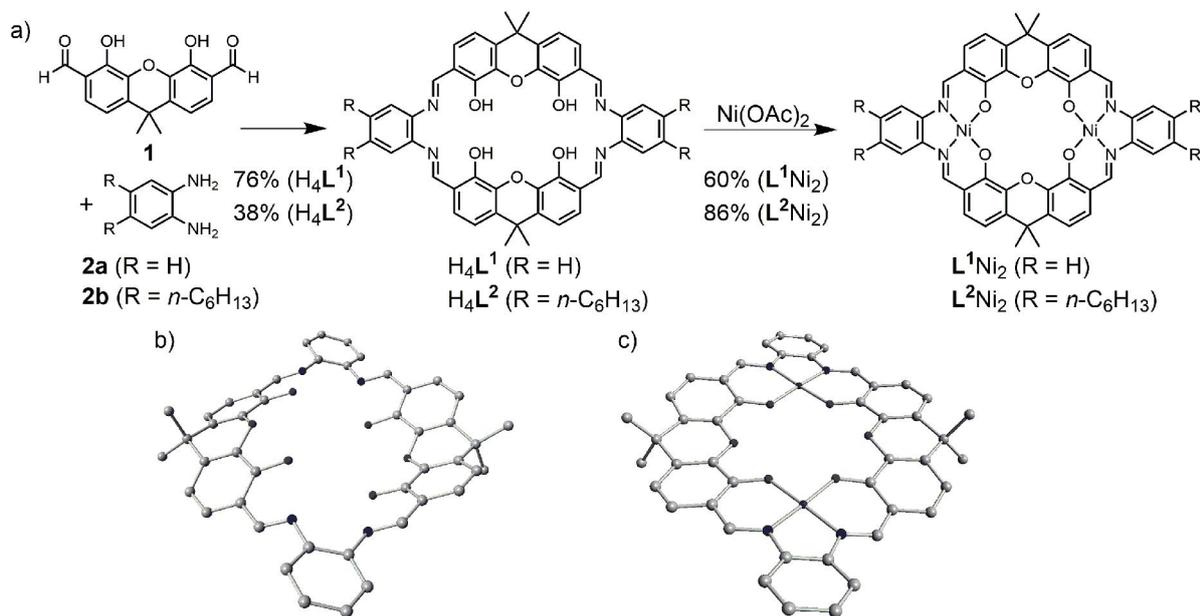


Figure 1. a) L^1Ni_2 および L^2Ni_2 の合成スキーム. b) H_4L^1 の結晶構造. c) L^1Ni_2 の結晶構造.

Synthesis and Metal Complexation of New Cyclic Ligand Having Xanthene Scaffold

Masato Nakano, Yoko Sakata, Shigehisa Akine

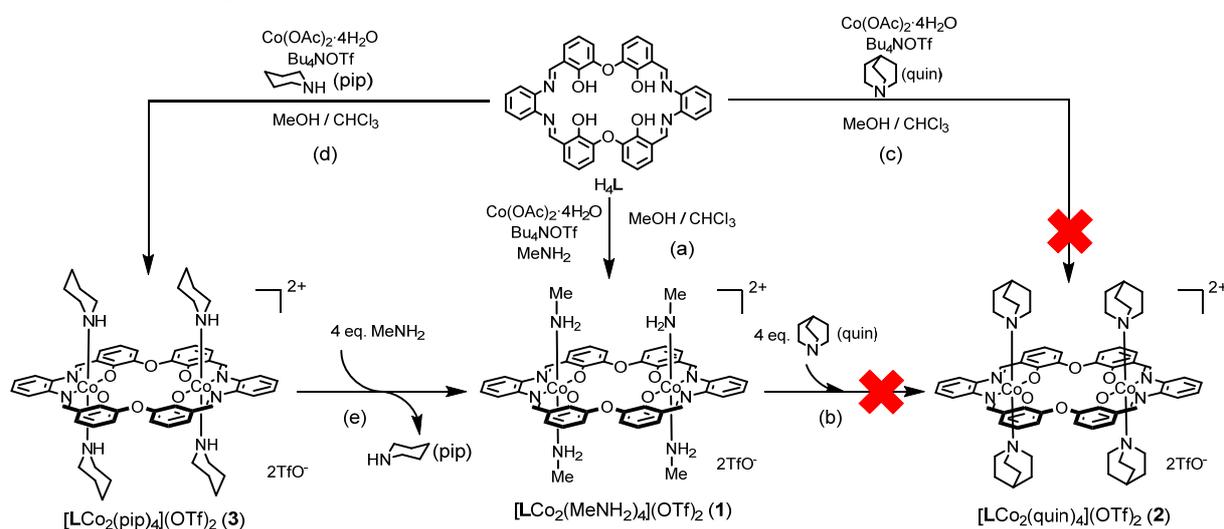
Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University, Kakuma-machi, Kanazawa 920-1192, Japan

Tel: 076-264-5701, Fax: 076-264-5742, e-mail: akine@se.kanazawa-u.ac.jp

(金沢大院・自然科学) ○岡田征大, 村田千穂, 酒田陽子, 秋根茂久

金属錯体上における位置選択的な配位子交換は、その錯体本来の性質や骨格を保持したまま集積や化学修飾を行う上で有用である。当研究室ではこれまでに、二つの saloph 部位を有する環状配位子 H_4L に六配位構造を好む Co^{III} を導入し、軸配位子としてメチルアミン($MeNH_2$)を配位させたメタロホスト $[LCo_2(MeNH_2)_4](OTf)_2$ (**1**)を合成し(Scheme 1a)、これが種々の金属イオンを認識することを明らかにしている。本研究では、この錯体の軸配位子を足場とした種々のアミン類への配位子交換反応を検討し、動的機能性ホストの開発を目指した。

1 の溶液に三級アミンのキノクリジン(quin)を 4 当量加えたところ 1H NMR スペクトルに変化は見られず、軸配位子の交換は起こらないことが明らかとなった(Scheme 1b)。軸位に quin が四つ配位した $[LCo_2(quin)_4](OTf)_2$ (**2**)について **1** と同様の方法による合成を試みたが、目的の **2** は得られなかった(Scheme 1c)。一方、軸位に二級アミンであるピペリジン(pip)を配位させた $[LCo_2(pip)_4](OTf)_2$ (**3**)は収率よく得られ(Scheme 1d)、 1H NMR, ESI-TOF-MS, および X 線結晶構造解析により同定した。**3** の溶液に 4 当量の $MeNH_2$ を加えたところ、96 時間で軸配位子がほぼ完全に置き換わり、**1** が生成したことが 1H NMR スペクトルから確認された(Scheme 1e)。すなわち、錯体上において二級アミンから一級アミンへの定量的な配位子交換反応が進行することがわかり、新しい錯体機能変換ツールとしての可能性が示された。

Scheme 1. メタロホスト **1**, **2**, **3** の合成と軸配位子交換

Development of New Functional Host Molecules by Using Axial Ligand Exchange of Cobalt(III) Macrocyclic Dinuclear Metallohost

Masahiro Okada, Chiho Murata, Yoko Sakata, Shigehisa Akine

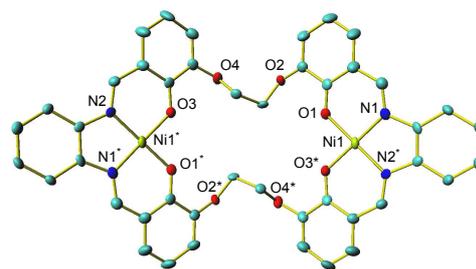
Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University, Kanazawa 920-1192, Japan

Tel: 076-264-5701, Fax: 076-264-5742, e-mail: akine@se.kanazawa-u.ac.jp

(金沢大院・自然科学) ○小林聖弥, 酒田陽子, 秋根茂久

【緒言】 N_2O_2 型四座キレートである saloph 配位子は、遷移金属イオンと錯形成することで中性のフェノール酸素が負に分極したフェノキソ酸素となり他のカチオンに対して認識能を示す。当研究室では、saloph 部位を二つ有する環状配位子と 2 当量の遷移金属イオンとの錯形成により 18-crown-6 型環状メタロホストを合成し、カチオン認識能に関する研究を行ってきた。本研究ではさらに空孔サイズを拡張し、24-crown-8 と同等の空孔サイズを有するメタロホスト LNi_2 を新規に合成し、種々のカチオンに対する認識能を評価した。

【結果および考察】新規に合成した環状配位子 H_4L および LNi_2 は 1H NMR、ESI-TOF MS によって同定し、また LNi_2 に関しては X 線結晶構造解析からその構造を明らかにした (Figure 1)。続いて、 LNi_2 のカチオン認識能に関して評価するために、種々のカチオン M ($= Sr^{2+}, Ba^{2+}, K^+, Rb^+, Cs^+$) との UV-Vis 滴定実験を行った。また比較のために、類似の空孔を有する DB24C8 および配位子 H_4L についても 1H NMR 滴定実験によりカチオン認識能の評価を行った (Table 1)。その結果、 H_4L を LNi_2 に変換したことでカチオン認識能が飛躍的に向上したことが分かった。これはニッケルとの錯形成によって生じたフェノキソ酸素が認識能の向上に大きく寄与しているためと考えられる。また DB24C8 および H_4L は Sr^{2+} 、 Ba^{2+} に対して認識能を示さなかったのに対し、 LNi_2 ではいずれに対しても認識能を示すことも明らかとなった。

Figure 1. X-ray crystal structure of LNi_2 .Table 1. Association constants ($\log(K_a)$).^{a)}

Ion ^{b)}	Radius [pm]	DB24C8	H_4L	LNi_2
Sr^{2+}	140	— ^{c)}	— ^{c)}	3.03 ± 0.05
Ba^{2+}	156	— ^{c)}	— ^{c)}	4.24 ± 0.02
K^+	165	0.77 ± 0.02	1.406 ± 0.005	3.95 ± 0.03
Rb^+	175	1.16 ± 0.01	2.509 ± 0.005	4.78 ± 0.04
Cs^+	188	1.53 ± 0.01	2.847 ± 0.007	4.94 ± 0.04

a) Determined by 1H NMR spectroscopy in $DMSO-d_6$ and UV-Vis spectroscopy (in boldface) in DMSO.

b) Added as a triflate salt. c) Not determined due to small chemical shift change.

Guest Recognition of New Macrocyclic Dinuclear Nickel(II) Metallohost Having a 24-crown-8 Scaffold
Seiya Kobayashi, Yoko Sakata, Shigehisa Akine

Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University, Kanazawa 920-1192, Japan

Tel: 076-264-5701, Fax: 076-264-5742, e-mail: akine@se.kanazawa-u.ac.jp

(School of Materials Science, Japan Advanced Institute of Science and Technology¹, Graduate School of Engineering, Nagoya University², Nagoya University Venture Business Laboratory, Nagoya University³ ○Salinthip Laokroekkiat¹, Mitsuo Hara², Shusaku Nagano³, Yuki Nagao¹

1. Introduction

Metal-Organic Frameworks (MOFs) are hybrid porous materials composing of metal ions and organic linkers. Recently, the growth of MOFs thin film on surface has been extensively progressed with high challenging to control the molecular arrangement¹. In this research, the organized multilayer MOFs thin film has been successfully prepared on the substrate surface through the cobalt ion and porphyrin precursors. The potential bottom-up fabrication technique as layer-by-layer (LbL) was selected to promote the organized nanostructure thin film under room temperature without any catalyst.

2. Experimental

To control the molecular growth, self-assembled monolayer (SAM) was initially generated on the substrate via silane coupling modification. The further multilayer film fabrication was manipulated by alternative substrate immersion in the cobalt ion solution and porphyrin solution at room temperature. In order to investigate the physical and chemical properties, various characterization techniques were performed by UV-Vis, FT-IR, XPS, AFM, XRR and GISAXS.

3. Result and Discussion

The stepwise growth of multilayer film was examined by UV-Vis. The XRR results provided the linear thickness dependence with growth layer. The GISAXS indicated the periodic arrangement in both in-plane (IP) and out-of-plane (OP) directions as shown in Figure 1. The FT-IR spectra were investigated for checking chemical bonding in the framework. The homogeneous morphology with dense packing and smooth surface was exhibited by AFM. These results pointed out that the well arrangement of porphyrin-based MOFs on surface can be effectively achieved by the LbL approach.

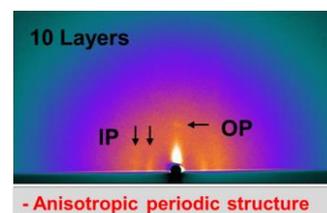


Figure 1. 2D GISAXS profile of 10 layers thin film on silicon wafer substrate

References :

- 1). P. Falcaro, R. Ricco, C.M. Doherty, K. Liang, A. J. Hill and M. J. Styles, *Chem. Soc. Rev.*, 43, 5513-5560 (2014).

Nanofabrication of Porphyrin-based Metal-Organic Frameworks (MOFs) thin film on solid surface

Salinthip Laokroekkiat¹, Mitsuo Hara², Shusaku Nagano³, Yuki Nagao¹

School of Materials Science, Japan Advanced Institute of Science and Technology (JAIST), Ishikawa 923-1292, Japan¹, Graduate School of Engineering, Nagoya University, Nagoya 464-8603, Japan², Nagoya University Venture Business Laboratory, Nagoya University, Nagoya 464-8603, Japan³.

Tel: 0761-51-1541, Fax: 0761-51-1547, e-mail: ynagao@jaist.ac.jp

(School of Materials Science, Japan Advanced Institute of Science and Technology¹, Nagoya university Venture Business Laboratory, Nagoya University²) ○ S M Nizam Uddin¹, Banjongsak Lamlua¹, Takahiro Ohyama¹, Salinthip Laokroekkiat¹, Shusaku Nagano², Yuki Nagao¹

1. Introduction

The solution based layer-by-layer (LBL) technique is one of the suitable growth methods for the controlled multilayer thin film.¹ This technique enables us to give a chance for preparing artificial nanostructures. Alternative electrochemical catalysts without any noble metal are necessary for the further development of the polymer electrolyte fuel cell. We believe that the artificial nanostructure by this solution based LBL technique develops a new series of the electrochemical catalysts for the fuel cell. Covalently bonded LBL films possess an advantage of the high electrochemical stability due to the chemical nature of polymer networks comparing to the LBL films using the electrostatic interaction. In this research, cobalt porphyrin-based covalent nanostructures have been successfully fabricated on the substrate surface through the urea coupling reaction under ambient temperature. It offers a most simple and low-cost technique for controlling multilayer nonstructural growth on the solid surface.²

2. Experimental

In order to fabricate multilayer covalent nanostructures on ITO and MgO substrates, the self-assembled monolayer of silane coupling agent (3-Aminopropyltrimethoxysilane, APTMS) was prepared on ITO and MgO substrates by immersion process. To fabricate cobalt porphyrin-based covalent nanostructures, the modified substrates were sequentially immersed into 1,4-phenylene diisocyanate (1,4-PDI) and 5,10,15,20-tetrakis-(4-amino phenyl)-porphyrin-Co(II) (Co(II)TAPP) solution at room temperature. The multilayer growth was controlled by repeating the immersion process as per the desired number of layers.

UV-vis spectroscopy and p-polarized multiple angle incidence resolution spectroscopy (p-MAIRS) were used to investigate the LBL growth and urea bond formation respectively. Cyclic voltammetry was used to investigate the oxygen reduction reaction (ORR) of the films as prepared and after the vacuum thermal treatment.

3. Results and Discussion

The UV-vis spectra of the film were taken as a function of molecular layer deposition. The absorption intensities linearly increased with deposition cycles, indicating the stepwise film formation as shown in Figure 1. Cyclic voltammetry was used for exploring the ORR activity of the Co(II)TAPP-based nanostructures. The thermal treatment showed the enhancement of the ORR activity.

References

- [1] B. H. Lee, M. K. Ryu, S. Y. Choi, K. H. Lee, S. Im, M.M. Sung, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 16034.
 [2] P. Bertrand, S. Jonas, A. Laschewsky, R. Legras, *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, 21, 319.

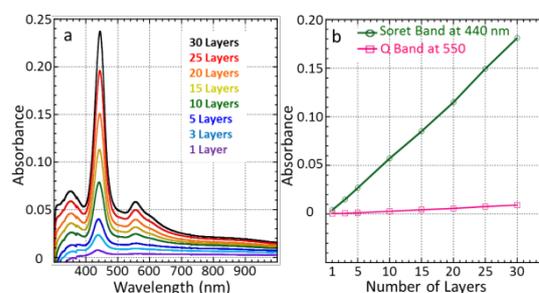


Fig.1. (a) Number of layer dependent UV-vis spectra. (b) Plots of absorption versus the number of layers.

Fabrication of Covalent-Based Co(II)TAPP Nanostructure by Using Solution-Based Layer-by-layer Technique for ORR Electrocatalyst.

S M Nizam Uddin¹, Banjongsak Lamlua¹, Takahiro Ohyama¹, Salinthip Laokroekkiat¹, Shusaku Nagano², Yuki Nagao¹

School of Materials Science, Japan Advanced Institute of Science and Technology, Ishikawa 923-1292, Japan¹, Nagoya University Venture Business Laboratory, Nagoya University, Nagoya 464-8603, Japan².
 Tel: 0761-51-1541, Fax: 0761-51-1547, e-mail: ynagao@jaist.ac.jp

E01

溶液塗布法による有機無機ペロブスカイト薄膜の作製および物性評価

(金沢大・理工, 金沢大院・自然科学)

○大前直也, 久住拓司, 桑原貴之, 當摩哲也, 山口孝浩, 高橋光信

【緒言】

近年、有機鉛ペロブスカイトが太陽電池の発電材料として活発に研究が行われている。有機鉛ペロブスカイトは水分に弱く、分解しやすいことが知られている。そのため、多くの研究では窒素雰囲気下で製膜されている。本研究では、大気下において溶液塗布法を用いたペロブスカイト($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$)膜の作製を行い、比較的均一で良好なモルフォロジーのペロブスカイト膜を薄膜化することに成功した。この膜を Fig.1 のように本研究室で作製している逆型有機薄膜太陽電池に導入した。

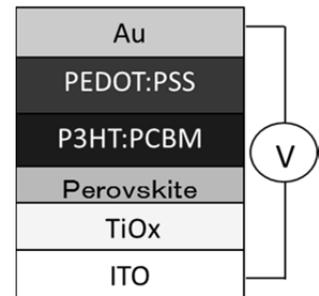


Fig.1 素子構造

【実験】

1 step および 2 step の溶液塗布法で、前駆体溶液濃度を変化させてペロブスカイト膜を作製した。各製膜条件において製膜したペロブスカイト膜は、膜厚測定や原子間力顕微鏡(AFM)を用いて表面モルフォロジー観察により一次評価した。また、ITO/TiOx/Perovskite/P3HT:PCBM/PEDOT:PSS/Au 型の素子を作製し、太陽擬似光照射下での電流-電圧(I-V)測定と IPCE スペクトル測定を行った。

【結果・考察】

1 step 溶液塗布法によって製膜したペロブスカイト膜を導入した素子において、ペロブスカイト膜の膜厚を変化させ、各素子の IPCE スペクトルを比較した。IPCE スペクトルの測定結果を Fig.2 に示す。650 nm 以下の波長領域において、ペロブスカイト膜厚が増加にすると共に、電流発生量子効率低下した。一方、650~800 nm の波長領域では、僅かではあるが、量子効率の増加が確認された。これは、ペロブスカイト膜厚の増加でペロブスカイトによる光電変換割合が大きくなるものの、P3HT:PCBM 有機膜に光が届きづらくなり、この発電層から光電流が取出しにくくなったためであると考えられる。

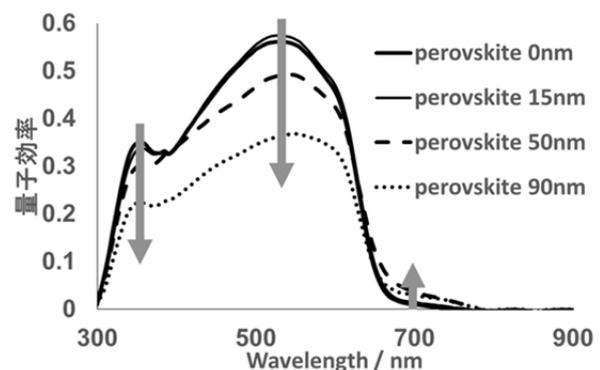


Fig.2 種々膜厚のペロブスカイト膜を挿入した素子の IPCE スペクトル

Fabrication and characterization of organic-inorganic perovskites thin-film by solution method

Naoya Ohmae, Takuji Kusumi, Takayuki Kuwabara, Tetsuya Taima, Takahiro Yamaguchi, Kohshin Takahashi

College of Science and engineering, Graduate School of Natural Science & Technology, Kanazawa University, Kanazawa, Ishikawa, Japan

Tel: 076-234-4770, Fax: 076-234-4800, e-mail: tkuwabar@se.kanazawa-u.ac.jp

E02

酸化亜鉛／アミンナノ複合材料を電子捕集層に用いた逆型有機薄膜太陽電池の開発

(金沢大・理工, 金沢大院・自然科学)

○中社彩香, 久住拓司, 桑原貴之, 當摩哲也, 山口孝浩, 高橋光信

【緒言】 本研究室ではこれまでに、金属酸化物やアミン材料を用いた様々な電子捕集層および捕集電極を開発し、長寿命を有する逆型有機薄膜太陽電池（逆型 OPV）の開発に成功している。最近、電子捕集層材料として酸化亜鉛に高分子アミノ化合物を混ぜ込んだ複合材料を用いると、酸化亜鉛粒子表面のトラップ準位が減少し、素子性能や耐久性が向上することが報告された^[1]。

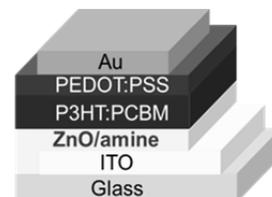


Fig.1 素子構造

本研究では酸化亜鉛に様々なアミノ化合物を混ぜ込んだ酸化亜鉛/アミン(ZnO/amine)ナノ複合材料を合成し、このナノ薄膜を電子捕集層に用いて Fig. 1 に示すような逆型 OPV を作製し、素子の高性能化および高耐久化を試みた。

【実験】 エタノールアミンと酢酸亜鉛を溶解させた 2-メトキシエタノール溶液に、Fig. 2 に示すアミノ化合物 (PEI(L), PEI(B)など)の 2-メトキシエタノール溶液を加え、様々な混合比の前駆体溶液を調製した。これを用

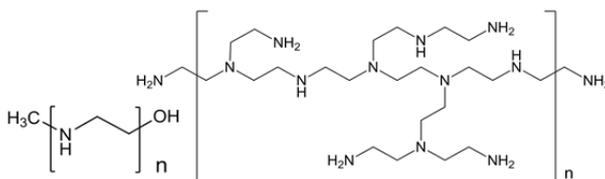


Fig.2 PEI(L)(左)及び PEI(B)(右)の構造式

いて、ITO 基板の上に ZnO/amine ナノ複合膜を製膜した。その上に発電層 P3HT:PC₆₁BM、正孔捕集層 PEDOT:PSS、裏面電極 Au を積層した後、熱圧着を施して素子を被覆材で覆い、逆型素子を完成させた。この素子は、擬似太陽光(AM1.5G-100 mW cm⁻²)を照射しながら電流-電圧(I-V)測定を行い、性能を評価した。

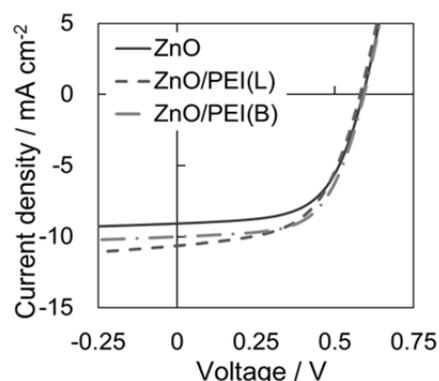


Fig.3 最高性能時における I-V 曲線

【結果と考察】 混ぜ込むアミン化合物として PEI(L)及び PEI(B)を用いた素子の最高性能時における I-V 曲線を Fig. 3 に示す。ZnO を用いた場合には PCE は 3.21%であったが、ZnO/amine ナノ複合材料を用いた場合、いずれの素子とも、短絡電流密度(J_{SC})

の増加が見られ、その結果、エネルギー変換効率がそれぞれ、3.45%及び 3.59%まで向上した。このことから、この複合化によって ZnO 中に存在する電子トラップサイトが減少し、ZnO の電荷輸送効率が向上した可能性が示唆された。

ECL	J _{SC} / mA cm ⁻²	V _{OC} / V	FF / %	PCE / %
ZnO	9.08	0.59	60.0	3.21
ZnO/PEI(L)	10.66	0.58	55.7	3.45
ZnO/PEI(B)	9.99	0.59	60.7	3.59

[1] H-C Chen et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2015**, 7, 6273.

Fabrication of inverted polymer solar cells using zinc oxide/amine nanocomposites as an electron collection layer.

Ayaka Nakasha, Takuji Kusumi, Takayuki Kuwabara, Tetsuya Taima, Takahiro Yamaguchi, Kohshin Takahashi

College of Science and Engineering, and Graduate School of Natural Science & Technology, Kanazawa University, Ishikawa 920-1192, Japan

Tel: 076-234-7770, Fax: 076-234-4800, e-mail: tkuubar@se.kanazawa-u.ac.jp

E03

酸化イリジウム電極を用いた電気化学的な水の酸化に及ぼす塩化物イオンとリン酸イオンの混合添加による相乗効果

(金沢大・理工, 金沢大院・自然科学)

○松本莉果子, 稲葉洋介, 中村謙太, 桑原貴之, 山口孝浩, 高橋光信

【緒言】 水の酸化触媒は、水電解、電解めっき、電気化学合成などの工業用のアノード電極材料として利用されるため、高活性かつ高耐久な触媒の開発が期待されている。酸化ルテニウム(RuO_2)や酸化イリジウム(IrO_2)のような金属酸化物は、水の酸化触媒として高い活性を示すことが知られている。本研究室では、中性電解液にリン酸イオン(Pi)を添加すると、 IrO_2 の触媒活性が向上することを見出している。近年、Ru 錯体を含んだ電解質水溶液に塩化物イオン(Cl^-)を添加すると、触媒活性が向上するという報告がされている^[1]。本研究では、Pi と Cl^- を混合添加することにより、 IrO_2 の触媒活性が相乗的に増加することを見出したので報告する。

【実験】 pH 13 に調整した 2 mM K_2IrCl_6 水溶液を 80 °C に加熱し、加水分解・縮合反応を進行させることで IrO_2 コロイド溶液を調製した。この溶液を pH 2 に調整して電着溶液とし、FTO 電極を作用極として定電位電着(印加電位: 1.2 V vs. Ag/AgCl)を行った。次に 150 °C で 1 時間熱処理し、修飾電極とした。この修飾電極を作用極、Ag/AgCl 電極を参照極、Pt を対極、種々濃度に調整した Pi および NaCl を含む水溶液を電解液(pH 7)とし、水の酸化反応に対する Pi および Cl^- の濃度依存性や電解電位依存性について調査した。

【結果・考察】 各種電解質溶液における酸化イリジウム電極の CV 曲線を Fig.1 に示す。 NH_4NO_3 溶液の場合、約 1.1V 付近から水の酸化に由来する触媒電流の立ち上がりが観察された。 Cl^- が存在する場合、酸化電流の立ち上がり電位はほぼ変わらないが、触媒電流が約 1.2 倍程度になった。一方、Pi が存在する場合、酸化電流の立ち上がり電位が約 0.2V 負側にシフトした。これは、 IrO_2 中の Ir が酸化される際、Pi アニオンが電荷補償を担うこと、さらに、Pi アニオンがプロトン受容体として働くことで、水の酸化がより起こりやすくなったことを示唆している。Pi と Cl^- が共存する場合には、水の酸化電流が大幅に増加し、1~1.5V の範囲で触媒電流が約 1.5~2.5 倍になった。このように Pi と Cl^- が共存すると、水の酸化反応が相乗して起こり易くなることを見出した。当日は、酸素発生実験の結果、および、この相乗効果の考察についても合わせて発表する。

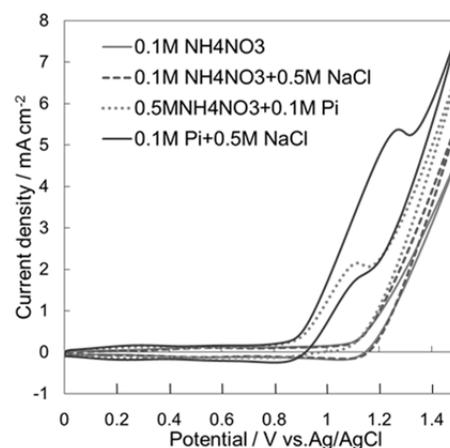


Fig.1 各電解質溶液における CV 図

[1] Thomas J. Meyer et al., *Chem. Commun.*, **50** (2014) 8053-8056.

The synergistic effect of multiple electrolyte additions of chloride ions and phosphate ions on electrochemical water oxidation using iridium oxide electrode

Rikako Matsumoto, Yousuke Inaba, Kenta Nakamura, Takayuki Kuwabara, Takahiro Yamaguchi, Kohshin Takahashi

College of Science and Engineering, and Graduate School of Natural Science & Technology, Kanazawa University, Ishikawa 920-1192, Japan

Tel: 076-234-4770, Fax: 076-234-4800, e-mail: tkuwabar@se.kanazawa-u.ac.jp

1. 緒言

カーボンナノチューブ (CNT) は極めて小さい曲率半径を持つだけでなく優れた機械的性質や化学安定性を持つことから電子放出源 (エミッタ) としての応用が期待できる。当研究室では CNT を複合めっき法により金属で固定した CNT 複合めっき膜を作製し、その電界放出特性について報告してきた^{1,2)}。また、Lee らはスクリーン印刷法で作製した CNT 膜に対してエラストマーを用いた引き剥がしを行うことで電界放出特性が大きく向上したことを報告している³⁾。

本研究では、電界放出特性の更なる向上を目的として最も曲率半径の小さな単層カーボンナノチューブ (SWCNT) を用いた Ni/SWCNT 複合めっき膜の電界放出特性について検討した。SWCNT は Ni に沿って平行に配向しており電子放出サイトにとって重要な配向性が乏しく、低い電界放出特性を示した。本研究では特に複合めっき膜の SWCNT にエラストマーによる配向性変化を検討した結果について報告する。

2. 実験方法

CNT として市販の SWCNT (直径 1.8 ± 0.4 nm, 長さ $5 \mu\text{m}$ 以上) を用いた。ワット浴 ($1 \text{ M NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 0.2 \text{ M NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 0.5 \text{ M H}_3\text{BO}_3$) を基本浴とし、SWCNT と分散剤を添加して複合めっき浴を調製した。CNT の解砕は湿式微粒化装置を用いた。複合めっきは電流規制法で行い、また電析終了時に複合めっき膜に対して逆電解処理も試みた。それぞれの試料に対してエラストマーを塗布し、そのエラストマーを引き剥がすことで SWCNT の配向性を変化させた。

めっき浴中の CNT の分散性はレーザ回折式粒度分布計を用いて評価した。作製しためっき膜の微細構造は電界放出形走査電子顕微鏡 (FE-SEM) により観察した。電界放出特性は二電極式電界放出測定装置により評価した。

3. 結果および考察

エラストマー処理の前後で Ni/SWCNT 複合めっき膜の SWCNT の配向性は異なっていた。エラストマー処理前の Ni/SWCNT 複合めっき膜では SWCNT はめっき膜表面に対して平行に取り込まれていた。このような構造では、SWCNT 先端における電界集中は期待できない。図 1 はエラストマー処理後の Ni/SWCNT 複合めっき膜の表面 SEM 像である。エラストマーの引き剥がし処理により、SWCNT がめっき膜表面から突き出した構造となっている。この場合 SWCNT は電子放出サイトとして有効に働くことが期待でき、測定の結果優れた電界放出特性を示すことを確認した。

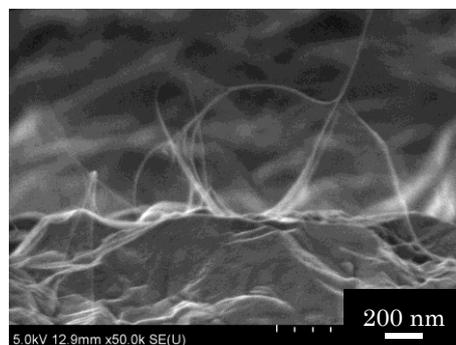


図 1 エラストマー処理後の Ni/SWCNT 複合めっき膜の SEM 像 (角度 90°)

参考文献

- 1) S. Arai, E. Shinada, T. Saito, *J. Applied Electrochemistry*, 43 (2013) 399.
- 2) S. Arai, K. Miyagawa, *Applied Surface Science*, 280 (2013) 957.
- 3) H. J. Lee et al., *Applied Physics Letters*, 88 (2006) 093115.

Examination of elastomer treatment on field emission properties of nickel/single-walled carbon nanotube composite plating films

Hiroki Tsujiai, Susumu Arai

Department of Chemistry and Material Engineering, Faculty of Engineering, Shinshu University, 4-17-1 Wakasato, Nagano 380-8553, Japan

Tel: 026-269-5413, e-mail: 14tm414a@shinshu-u.ac.jp

(北陸先端大院マテリアル) ○梅原悠平, ラーマンヴェーダ
ラージャン, 松見紀佳

緒言

近年、高性能な燃料電池の普及により水素の需要がますます増加することが見込まれている。従来の水素製造法は化石燃料由来の炭化水素の改質によるもので、化石燃料の消費及び CO₂ 排出といった問題点から、よりクリーンな水素製造法の開発が望まれる。そこで注目を浴びている水素製造法の一つに本多-藤嶋効果で知られる光電気化学的水分解反応が挙げられる。従来、水の電気分解には 1.23 V の電圧が必要であったが、この方法を用いると 0.5 V ほどまで電圧を低下させることができるが、更なる電圧の低下が望まれる。そこで本研究では、TiO₂ チタンナノチューブを合成し、これに金属ナノ粒子を担持することで光電気化学的水分解反応を光増感的に試みる。

実験

TiO₂ チタンナノチューブ(以後 TNT)は陽極酸化法により合成した²⁾。Fig. 1 に陽極酸化法の装置図を示す。電解液は水 20 ml に NH₄F 0.90 g を溶かし、これにエチレングリコール 180 ml 加えたものを用いた。50 V の電圧を 2 時間 30 分印加し、乾燥後、300 °C で 1 時間 30 分焼成した。TNT 上への金属ナノ粒子の修飾は、0.01 wt% の金属前駆体を含むエチレングリコール溶液を調整し、これに上記で合成した TNT 電極を 12 時間浸した後、乾燥、300 °C で 1 時間 30 分焼成することで行った。キャラクター化は TEM 観察、インピーダンス測定及び光照射下における直線走査ボルタンメトリーによって行った。

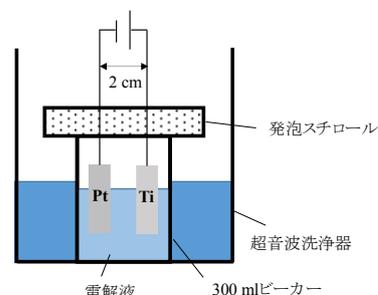


Fig. 1 Image of anodization

結果と考察

Fig. 2 に(A)Pt@TNT 及び(B)Au@TNT の TEM 像を示す。Fig. 2(A)には 5~10 nm ほどの Pt 粒子が観察された。また、これらの粒子はナノチューブの内側から先端に向かうにつれて粒子径が増加していた。Fig. 2(B)に示す TEM 像には 20~120 nm ほどの Au 粒子が観察された。これらの Au 粒子は Pt 粒子に比べて粒子径が非常に大きく、また、粒子径のばらつきも大きかった。Fig. 3 に直線走査ボルタンメトリー測定結果を示す。Pt@TNT は TNT と比べ、反応開始電圧が上昇し、低い電流値を示した。これは、反応が TNT よりも起こりにくくなったことを示唆する。Au@TNT では、反応開始電圧は TNT と比較して低下し、電流値も向上した。これは、Au 担持後では水の酸化反応が起こりやすくなったことを示唆する。また、Pt@TNT に更に Au を担持した Au@Pt-TNT が最大電流値を示した。

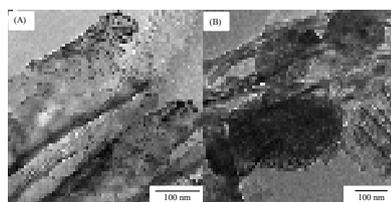


Fig. 2 TEM images of (A)Pt@TNT and (B)Au@TNT

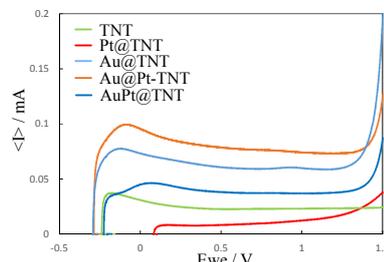


Fig. 3 Linear sweep voltammograms of each sample under visible light

Metal nanoparticles decoration on TiO₂ nanotube and evaluation of photoelectrochemical properties of composite electrodes.

Yuhei Umehara, Raman Vedarajan, Noriyoshi Matsumi

School of Materials Science, Japan Advanced Institute of Science and Technology, Ishikawa 923-1292, Japan Tel: 0761-51-1606, e-mail: s1430014@jaist.ac.jp

(1. Japan Advanced Institute of Science and Technology, Ishikawa Prefecture, Japan, 2. MTECH CSPT, University of Delhi, 3. Toyota Motor Corporation)

○Prachi Prateeti^{1,2}, Raman Vedarajan¹, Masaki Watanabe³, Mamoru Ishikiriya³, Noriyoshi Matsumi¹

Ionic Liquids (ILs) are unique liquid materials that show distinct properties like thermal stability, flame retardancy, hydrophilicity and high ionic conductivity. The most attractive feature of ILs is the tunability of component ions to achieve desired physico-chemical properties. IL-water based binary systems are becoming an interesting field of research due to their thermo-responsive phase separation behaviour (as shown in Fig 1.). This nature has potential applicability in chemical extraction and isolation with high efficiency.

Our group validated the Lower Critical Solution Temperature (LCST) behavior of 1-hexyl-3-methylimidazolium bromide at 5 °C by Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS). These classes of ILs are generally, optically transparent and pose great difficulty in spectral confirmation of phase separation. Hence, EIS was used as a diagnostic tool which could distinguish minute changes in capacitive and resistive behavior of electrolyte.

In the present work, in order to increase the critical temperature, we have developed two other classes of ILs viz., ILA* and ILB*. The aim of the present project is to fine tune the properties of imidazole based ILs by altering the cation and anion structures. The new IL (designated as ILA) was studied for its LCST in water by using EIS and visual analysis (using dye).

The ILs were prepared by carrying out substitution reaction on imidazole derivatives. The synthesis of ILs were confirmed by NMR spectroscopy. The new IL (designated as ILA) was studied for its LCST behavior in water by using EIS and visual analysis. The ILA and ILB showed a distinct phase transition as observed by change in phase angle (Fig.2 depicts ILA showing LCST type of behavior) at a temperature higher than 35 °C. During the phase transition the liquid-liquid interface showed distinct changes in the dielectric factor observed as change in phase angle of the EIS. Hence, EIS is a strong diagnostic tool to study phase separation behavior of IL-water biphasic system.

CONDITIONS FOR EIS EXPERIMENT:

Working Electrode : Platinum chip - 1 cm²
 Counter Electrode : Platinum chip - 4 cm²
 Reference Electrode : Ag/AgCl
 Frequency Range : 0.1 MHz – 10 mHz
 Amplitude : 500 μA

Reference

- 1) Y. Kohno and H. Ohno, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 7119-7130
- 2) M. Armand, F. Endress, H. Ohno, B. Scrosati, *Nat. Mat.*, 2009, **8**, 621-629

Acknowledgements: We thank TherMAT (NEDO) for financial support for this project.

* The chemical structure cannot be disclosed as the ILs have been under process for intellectual property rights

Evaluation of LCST Behavior of Various Ionic Liquids by Impedance Spectroscopy

Prachi Prateeti, Raman Vedarajan, Masaki Watanabe, Mamoru Ishikiriya, Noriyoshi Matsumi

School of Materials Science, Japan Advanced Institute of Science and Technology, Ishikawa – 923 1292, Japan, Tel: 0761-51-1600, Email: matsumi@jaist.ac.jp

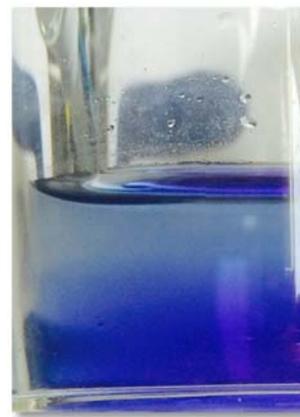


Fig 1. LCST Type of Phase Separation of IL-water System Using a Dye

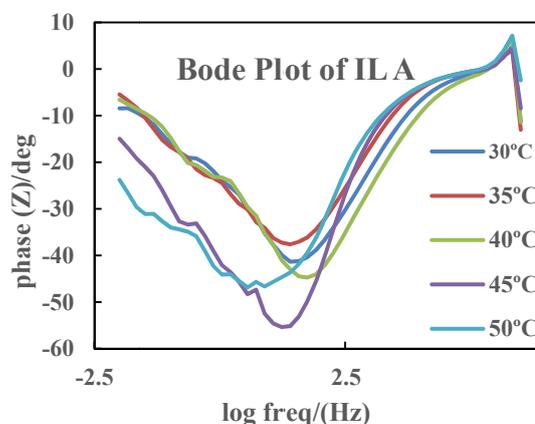
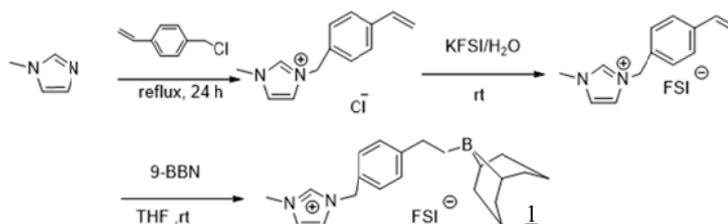


Fig 2. Changes in Bode Plot Profiles Under Varied Temperature

(School of Materials Science¹, Japan Advanced Institute of Science and Technology, Japan)(Department of Chemistry², University of Delhi, Delhi, India)○Jyoti Dhankhar^{1,2}, Raman Vedarajan¹, Noriyoshi Matsumi¹**Abstract**

Increasing consumer demand for power and energy density is driving the development of the next generation of lithium-ion batteries. For a lithium ion battery, properties of electrode and electrolyte are important factors which decide the performance. Important requirements for the electrolyte of a battery are a wide electrochemical range, a high thermal stability, a high capacity and high cycling rates. Recently, ILs based electrolytes have become potential candidates for electrochemical devices due to high ionic conductivity and extremely low volatility. In this regard, a number of anions in ILs have been researched intensely and a highly amicable anion viz., bis- (fluorosulphonyl) imide, (FSI) has been identified due to its extraordinary compatibility with carbon anode electrode and improved charge-discharge characteristics. As an approach, here we report the synthesis of a novel organoboron

**Fig 1. Synthetic scheme of novel organoboron molten salt**

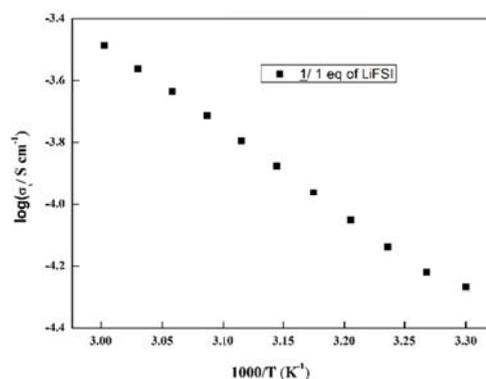
ionic liquid (IL) based on FSI anion, so that it embodies both ionic liquid and boron moiety. Incorporation of boron in electrolyte will lead to dissociation of salt and enhanced lithium ion transference number via anion trapping effect of Lewis acidic boron atom.¹ In the present work, synthesis of a novel FSI based organoboron ionic liquid was carried out. Organoboron ionic liquid (**1**) was synthesized by the hydroboration of styrene based ionic liquid with 9-BBN and synthetic scheme given in Fig 1 was successfully carried out.

Results and Discussion

Temperature dependence of ionic conductivity of organoboron ionic liquid was studied by ac-impedance method. The ionic conductivity value increased with addition of lithium salt and was found out to be $1.9 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ at 51°C as shown in Fig 2. VFT (Vogel-Fulcher-Tammann) parameters were calculated after conductivity data were fitted with VFT equation as summarized in Table 1. In presence of equivalent amount of LiFSI, lithium transference number was found to be 0.22. Other electrochemical characterization with addition of Li-salt are underway.

Table 1. VFT parameters of organoboron molten salt (1**)**

Sample	B(K)	A(Scm ⁻¹ K ^{1/2})	R ²	σ (324K) Scm ⁻¹
1	1840	144.0	0.999	1.9×10^{-4}

**Fig 2. Temperature dependence of ionic conductivity of organoboron molten salt****Reference:**

1 N. Matsumi and H. Ohno, Metal- and Metalloid- Containing Macromolecules, 2002 (John Wiley & Sons Inc.)

Organoboron Molten Salt Bearing FSI Anion

Jyoti Dhankhar, Raman Vedarajan, Noriyoshi Matsumi

School of Materials Science¹, Japan Advanced Institute of Science and Technology, Ishikawa – 923 1292, Japan. Tel: 0761-51-1600, Email: matsumi@jaist.ac.jp

Department of Chemistry², University of Delhi, Delhi, India

Introduction

Metal Organic Frameworks (MOFs), or coordination polymers, are of great interest due to several unique features and their application has been extended to the field of Li-ion batteries. Many studies have been conducted for the application of MOFs in energy storage devices, but scarcely any investigation was performed to understand the effect of ionic liquid incorporated MOFs in electrochemical storage devices especially batteries. One of the best known Metal Organic Frameworks is MOF-5 which stands for $(Zn_4O(BDC)_3)$, BDC: 1,4-benzenedicarboxylate) is a highly crystalline micro porous coordination polymer. Hence, an attempt has been made by our group with ionic liquid incorporated modified MOFs to serve as a better electrolyte system for Li-ion batteries with increased thermal and electrochemical stability, high ionic conductivity and other electrochemical aspects. MOF-1-allyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (AMImTFSI) synthesized by a facile *in-situ* electrochemical method [1] was doped with a lithium salt, lithium trifluoromethylsulphonylimide (LiTFSI) by a modified procedure of grafting [2] for electrochemical measurements. Morphological features and crystal size of these matrices were evaluated by TEM (Transmission Electron Microscopy) and XRD measurements. Temperature dependence of ionic conductivity of the MOF/Ionic liquid matrix was studied by ac-impedance method. DC Polarization method was used to determine the lithium ion transference number of the samples. Electrochemical window of different electrolyte compositions were studied by linear sweep voltammetry. A coin cell was fabricated to study the charge discharge characteristics of the resulting cell.

Results and Discussions

Three samples with different weight % of MOF (IL) in AMImTFSI were prepared and ionic conductivity measurements were performed by AC impedance method. All the samples showed linear profiles in Arrhenius plots (Fig. 1). As expected the ionic conductivity with increase in wt% of MOF (IL) decreased because of change in state from liquid to gel. However, interestingly a decrease in activation energy was observed. The ionic conductivities of the samples were measured resulting out to be highest for the sample with 10 wt% of MOF (IL) in AMImTFSI i.e. $9.9 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ at 51°C. The highest t_{Li^+} of 0.43 was observed for 20 wt% MOF (IL) in AMImTFSI. The compound showed a potential window of 5.22-5.55 V. Charge discharge studies were also carried out after fabricating anode half-cell composed of Si/electrolyte/Li, which showed 90% coulombic efficiency in the presence of 30 μL of EC: DC=1:1 in electrolyte.

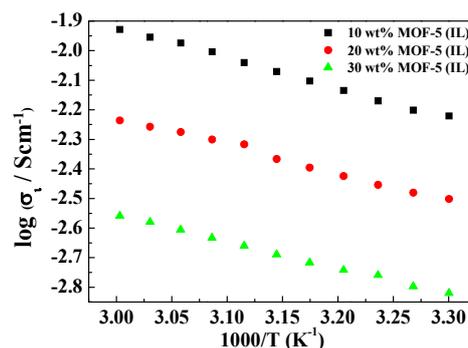


Fig. 1: Arrhenius plots for different compositions of MOF (IL) /AMImTFSI

Table 1: VFT parameters for different compositions of MOF (IL) in AMImTFSI

State	MOF (IL) in AMImTFSI	A($\text{Scm}^{-1}\text{K}^{1/2}$)	B(K)	R ²	σ (324K) Scm^{-1}	t_{Li^+}
Liquid	10 wt%	11.21	722	0.999	9.9×10^{-3}	0.31
Liquid	20 wt%	3.99	662	0.998	5.0×10^{-3}	0.43
Gel	30 wt%	1.88	636	0.998	2.3×10^{-3}	0.15



Reference

1. H. M. Yang et.al, 2014, RSC Adv., 15720-15726
2. R. Ameloot et al, 2013, Chem. Eur. J., 5533-5536

Lithium Ion Conductive Behavior of MOF/Ionic Liquid Matrices

Singh, Ankit, Raman Vedarajan, Noriyoshi Matsumi

School of Materials Science, Japan Advanced Institute of Science and Technology, Ishikawa, 923-1292, Japan. Tel: 0761-51-1600, Email: matsumi@jaist.ac.jp

E09 銅/単層カーボンナノチューブ複合めっきの微細構造解析

(信大院理工¹, 信大工², 日本ゼオン(株)³, 信大カーボン研⁴)

○桐畑恭平¹, 新井 進², 上島 貢³, 廣田光仁³, 藤盛 洋⁴, 植田美代加⁴

1. 諸言

銅は電気伝導性, 熱伝導性, 展延性に優れた金属であり, 銅めっきはこれらの特徴を生かしてエレクトロニクス産業に幅広く利用されている。また単層カーボンナノチューブ (SWCNT) は優れた電流耐性, 熱伝導性, 電界放出性などの特性を有しており, 非常に広範囲の分野への応用が期待されている。よって銅めっき膜に SWCNT を複合させた Cu/SWCNT 複合めっき膜は, 優れた電気特性や熱伝導性を有する複合材料としてその応用が期待できる。

当研究室では, 電気めっき法により Cu/SWCNT 複合めっき膜が作製できることを報告した。¹⁾ 本研究ではその複合めっき膜の微細構造について評価を行った。

2. 実験方法

Cu/SWCNT 複合めっき浴は銅のキレート剤として EDTA を用いた溶液に日本ゼオン(株)製の SWCNT と分散剤を添加し調製した。SWCNT をめっき浴中に分散させるための物理的解砕法としてマグネティックスターラー, 超音波ホモジナイザーおよび湿式微粒化装置を用いた方法を検討した。SWCNT の分散性の評価にはレーザー回折式粒度分布計を用いた。また, ラマン分光を用いて各種物理的解砕法による SWCNT への構造変化について評価した。電析には陰極に純銅板, 陽極には銅板を用いて, 50°C に保ち電流規制法で行った。作製した Cu/SWCNT 複合めっき膜の微細構造は FE-SEM, XRD, XPS などを用いて解析を行った。

3. 結果および考察

Fig.1 に作製した Cu/SWCNT 複合めっき膜の表面 SEM 像を示す。Fig.1 (a) は超音波ホモジナイザーを用いて作製した場合で, 直径が 100 μm 程度の SWCNT のバンドルがめっき中に取り込まれていることが確認できる。一方で, 湿式微粒化装置を用いて作製した場合, 解砕が著しく進んだ SWCNT が比較的均一に分散して Cu めっき膜に取り込まれていることが確認された (Fig.1 (b))。また, ラマン分光の結果より湿式微粒化装置で解砕した SWCNTs は超音波ホモジナイザーで解砕したものより I_D/I_G 値がやや大きな値になり, 欠陥が導入された可能性が示唆された。

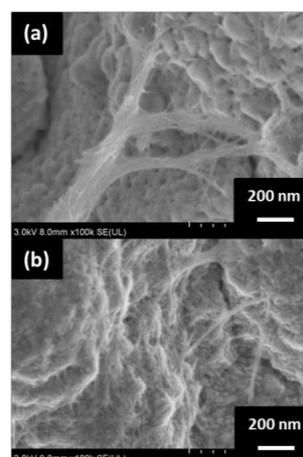


Fig. 1 Surface SEM images of electrodeposited Cu/SWCNT composite films using : (a) ultrasonic homogenizer, and (b) mechanical atomizer.

参考文献

1) 桐畑恭平, 真野知英, 新井 進, 上島 貢, 廣田光仁; 表面技術協会第 131 回講演大会 講演要旨集, 7 (2015).

Microstructure of Copper / Single-walled Carbon Nanotube Composite plating films

Kyohei Kirihata, Susumu Arai, Mitsugu Uejima, Mitsuhiro Uejima

Department of Chemistry and Material Engineering, Faculty of Engineering, Shinshu University

4-17-1 Wakasato, Nagano 380-8553, Japan

Tel: 026-269-5413, e-mail: 15tm407b@shinshu-u.ac.jp

(富山大院理工) ○山本高一路, 織井達也, 岡崎琢也
波多宣子, 田口茂, 倉光英樹

【緒言】 紫外可視分光電気化学法は、二元の検出特性を同時に発現させ、高い選択性を得る点に特色がある。本研究室では、マルチモードの光ファイバーを利用した分光電気化学センサを開発した。これは、クラッドを取り除いた光ファイバーのコアを金メッシュで被覆したセンシング部位にポテンショスタットに連結させることで、電気化学的反応に伴う ATR シグナルの変調から分析対象物質を測定するシステムである。

本研究では、上述のセンサの高性能化を目的とし、試料の減量化と検出感度の向上を試みた。

【実験】 センサの性能評価には代表的な酸化還元元素であるメチレンブルーを用いた。パラフィルム上に置いた長方形のキムワイブ片上に液滴とした試料を測定し、必要な試料量を検討した。また、高感度化の試みとして、コア径 105 μm のマルチモード光ファイバーとコア径 8.2 μm のシングルモード光ファイバーを融着したヘテロコアの光ファイバーを作製し、従来のマルチモードの光ファイバーを用いた分光電気化学センサと比較した。

【結果・考察】 センシング部位の長さを 2 cm とすることで、従来 2 mL 以上必要であった試料量を 300 μL に減量化することができた。300 μL の 100 μM メチレンブルー溶液に -800 mV の電位を印加した際の、完全電解に要する時間は 50 秒以下であり、試料の小容量化によって測定時間が約半分に短縮化することが示唆された。

右図は 25 μM のメチレンブルー溶液から得られた分光電気化学的応答である。580 nm における吸光度を計測した。測定は 500 mV と -800 mV の電位を 100 秒の間隔でパルス状に印加することで行った。500 mV の電位を印加することにより、メチレンブルーの酸化に伴う、吸光度の上昇がみられた。一方、メチレンブルーを還元する -800 mV の電位を印加することにより吸光度は減少した。この吸光度の変調の大きさはマルチモード、ヘテロコアの光ファイバーを用いたセンサそれぞれで 0.018, 0.032 となり、ヘテロコアで約 1.8 倍の吸光度変調の増大がみられた。また、マルチモード、ヘテロコアを使用したセンサから得られた検出限界はそれぞれ 4.0×10^{-6} M, 1.3×10^{-6} M であった。従って、ヘテロコアの光ファイバーを用いることで約 3 倍の高感度化が達成できた。現在、本センサを酵素センサに応用するために、レゾルフィンの分光電気化学的特性を調査している。

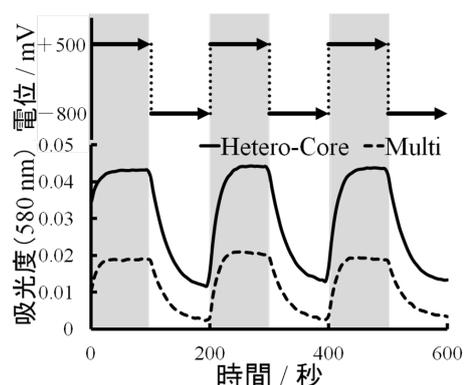


図. 25 μM メチレンブルー溶液から得られた分光電気化学的応答。実線はヘテロコア、破線はマルチモード。

Improvement of performance for the spectroelectrochemical sensor using fiber optics.

Takamichi Yamamoto, Tatsuya Orii, Takuya Okazaki, Noriko Hata, Shigeru Taguchi, and Hideki Kuramitz
Graduate School of Science and Engineering, Univ. of Toyama, 3190 Gofuku, Toyama 930-8555, Japan.
Tel: 076-445-6669, Fax: 076-445-6669, e-mail: kuramitz@sci.u-toyama.ac.jp

(金沢大・理工) 〇川端健, 金谷崇, 山口孝浩, 本田光典, 桑原貴之, 高橋光信

1. 目的 p,n-両ドーピング可能な導電性高分子は蓄電・電気デバイスへの応用が期待されており、高い充電容量や、ドーピング・脱ドーピング状態の両方において良好な化学的安定性を示さなければならない。しかしながら多くの導電性高分子は p-ドーピングでは安定して高いドーピングレベルを示すのに対し、n-ドーピングでは低いドーピングレベルと非常に低い安定性しか示さない。また、n-ドーピングでの繰り返し電位掃引により、その電気化学活性は著しく減少する。

本研究では p,n 両領域でドーピング・脱ドーピング挙動を示すポリフェニルチオフェンの電解重合法の検討より n 領域での電気化学的失活要因を探ることとした。

2. 方法 10 mM のフェニルチオフェンを含む 0.1 M Bu₄NPF₆ ニトロベンゼン又はアセトニトリル溶液中で 100 mV/s のサイクル電解重合、定電位重合を行い、グラッシーカーボン電極上にポリマーを修飾した。得られた修飾電極の評価は共に 0.1 M Bu₄NPF₆ を含むアセトニトリル溶液で行った。また、有機溶媒中での基準電極は Ag|Ag⁺系とした。

3. 結果と考察 フェニルチオフェンモノマーを含んだニトロベンゼン溶液、アセトニトリル溶液中で得た重合膜のサイクリックボルタモグラムを Fig.1 に示す。

重合条件はポリマーの p ドーピング脱ドーピングの繰り返しを加えたチオフェンの酸化サイクル重合(20cycles)で行ったものである。ポリマー及び対イオンは同一であるにもかかわらず電解重合法によってボルタモグラム波形が異なっていることがわかる。特に、アセトニトリル溶液中で重合したポリマーは n ドーピング領域がほとんど現れないのに対してニトロベンゼン溶液中で重合したポリマーのボルタモグラム波形はアセトニトリルのその正電位側ピーク電流値より大きいにもかかわらず n ドーピング領域に明瞭な酸化還元波が現れた。

ポリマーとは無関係な重合溶媒の違いによって重合膜の性質が変化することは重合条件によって電気化学的性質を制御可能であることを示している。その他の電解重合法ならびにポリマーの劣化挙動については当日報告の予定である。

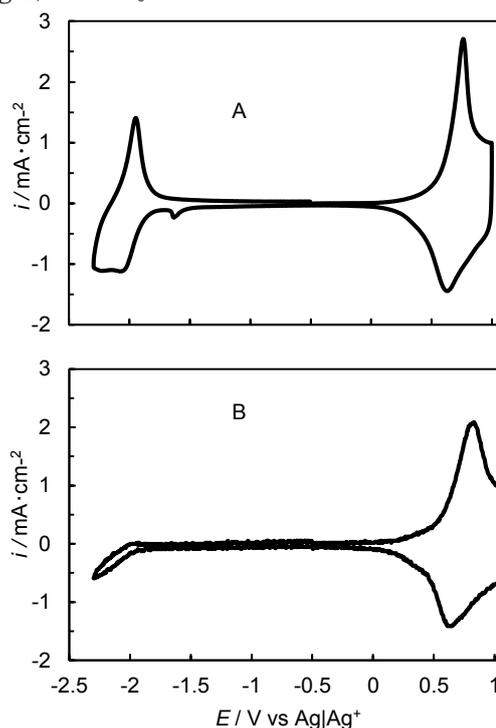


Fig.1 アセトニトリル中でのポリフェニルチオフェンのサイクリックボルタモグラム
重合溶媒 (A) ニトロベンゼン、(B) アセトニトリル
電位掃引速度 50mV/s

Electropolymerization of p,n-both dopable polythiophene for suppressing electrochemical deactivation

Ken Kawabata, Takashi Kanatani Takahiro Yamaguchi, Mitsunori Honda, Takayuki Kuwabara, Kohshin Takahashi

College of Science and Engineering, Kanazawa University, Kakuma-machi, Kanazawa 920-1192, Japan

Tel: 076-234-4772, Fax: 076-234-4800, e-mail: t-yamagu@se.kanazawa-u.ac.jp

E12

長期安定な酸素還元触媒を目指した熱処理鉄ポルフィリンスルホン酸に対する過酸化水素の影響

(金沢大・理工) ○三ツ井涼太、塚田治樹、山口孝浩、桑原貴之、高橋光信

1. 緒言 当研究室では燃料電池酸素極用白金代替触媒として、熱処理 Ba^{2+} -鉄ポルフィリンスルホン酸 (FeTPPS_4) が酸素還元(ORR)に高活性であることを明らかとした。この熱処理鉄ポルフィリンは、長期に渡る酸素還元では活性が低下することが報告されており、ORR の副生成物である H_2O_2 を劣化因子の一つと予想しているが、熱処理前のポルフィリンに対する H_2O_2 の影響については十分な検討がなされていなかった。今回は熱処理前 FeTPPS_4 への H_2O_2 の影響について、中心鉄の酸化状態の変化も含めて検討し、熱処理ポルフィリン ORR 活性の劣化因子を明らかにすることを目的とした。

2. 実験方法 FeTPPS_4 の評価は酸性条件下で行い、可視分光法を用いた評価の時のみ中性~弱塩基性に pH を調整して行った。中心鉄の酸化状態の変化は 0.2mM FeTPPS_4 過塩素酸溶液にて定電位酸化電解を行い、電解前後の吸収スペクトルの変化より評価した。

3. 結果と考察 Fig.1 に H_2O_2 の添加による FeTPPS_4 の吸収スペクトルの変化を示す。ポルフィリンの吸収スペクトルの特徴として Soret 帯と Q 帯があるが、特に Q 帯は中心金属の配位を評価するのに有効である。 FeTPPS_4 の Q 帯には 2 つの吸収極大が見られるが、 H_2O_2 添加後は消失したことからポルフィリン環自体が分解したと言える。 H_2TPPS_4 を用いた同様の実験ではスペクトルに若干の変化が現れたものの、 H_2O_2 添加後もポルフィリン特有の吸収を示していた。よって、ポルフィリンの分解には H_2O_2 のみでなく鉄イオンが関与することを明らかとした。

Fig.2 に FeTPPS_4 を電解酸化した前後の吸収スペクトルを示す。電解後に得られた 4 つの吸収極大は H_2TPPS_4 のものとは完全には一致しないものの、元の FeTPPS_4 とは明らかに異なっており、鉄の配位状態が変化し一部が脱離したものと思われる。即ち、 FeTPPS_4 は H_2O_2 に酸化されることで中心鉄を遊離し、分解を開始する可能性を示した。一方で、熱処理 Ba^{2+} - FeTPPS_4 では Fig.1 のような急激な劣化は生じていないことから、熱処理と Ba^{2+} の添加が H_2O_2 に対する耐久性を向上させていると言える。

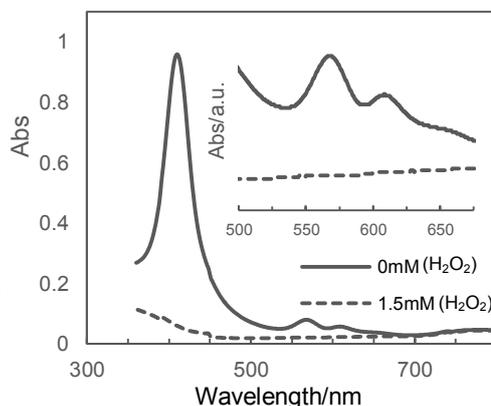


Fig.1 H_2O_2 の添加による FeTPPS_4 の吸収スペクトルの変化

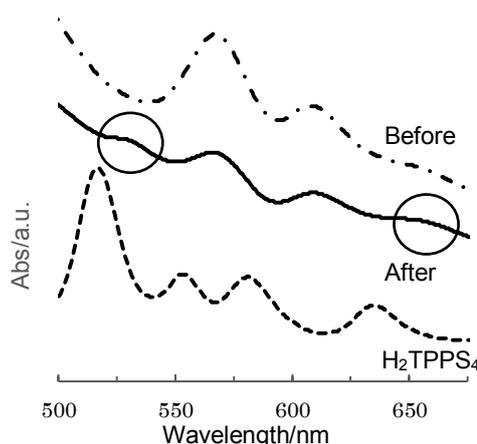


Fig.2 FeTPPS_4 の電解酸化による Q 帯の変化

Influence of hydrogen peroxide on heat-treated FeTPPS_4 aiming at the long-term stable ORR catalyst.
Ryota Mitsui, Haruki Tsukada, Takahiro Yamaguchi, Takayuki Kuwabara, Kohshin Takahashi
College of Science and Engineering, Kanazawa University, Kakuma-machi, Kanazawa 920-1192, Japan
Tel: 076-234-4772, Fax: 076-234-4800, e-mail: t-yamagu@se.kanazawa-u.ac.jp

E13

バリウムイオンの添加による鉄ポルフィリンスルホン酸ダイマー構造の制御とその酸素還元能の長期安定性

(金沢大・理工) ○佐藤芳気, 塚田治樹, 山口孝浩, 桑原貴之, 高橋光信

1.目的 固体高分子型燃料電池での酸素還元反応は強酸性下で行われるため、アノード極触媒には高い耐酸性が求められる。当研究室では、スルホ基を側鎖に持つ鉄ポルフィリン FeTPPS₄ に Ba²⁺ を添加し、熱処理によって高い酸素還元能を有する結果を得られている。しかし酸性下での長期安定性に難があり、その原因として FeTPPS₄ ダイマーへの Ba²⁺ 架橋が不十分である可能性が考えられている。FeTPPS₄ は中性・塩基性領域ではダイマー構造を形成し、酸性領域ではモノマーとなるが、どの状態で Ba²⁺ 架橋粒子を形成するのか判明していない。本研究では Ba²⁺ を添加する際の FeTPPS₄ 溶液の pH を調整することにより、均一な Ba²⁺ 架橋粒子を作成し、酸性下で長期安定な酸素還元触媒を得ることを目的とした。

2.方法 pH7 及び 9 に調整した 1mM FeTPPS₄ 溶液に BaCl₂ を添加し Ba²⁺-FeTPPS₄ 懸濁液を得た。GC 電極上に懸濁液を塗布した後、アルゴン雰囲気下において 550°C で 30 分間熱処理を行い、修飾電極とした。酸素飽和 0.2 M HClO₄ 水溶液でのサイクリックボルタンメトリーを用いて、長時間 HClO₄ 水溶液へ浸漬させた修飾電極の酸素還元能の評価を行った。

3.結果及び考察 異なる pH でバリウム添加して得た粒子で作成した修飾電極のボルタモグラムから酸素還元ピーク電位を求め、酸への浸漬時間でまとめたものを Fig.1 に示す。溶液 pH9 で Ba²⁺ 添加した粒子では、作成直後はピーク電位が +450mV に現れ、7 日後には +250mV までピーク電位が減少している。溶液 pH7 で Ba²⁺ 添加したものでは +460mV から 7 日後には +380mV に減少し、pH9 で作成した粒子に比べ減少幅の低減が見られた。吸収スペクトル測定により、pH7 では FeTPPS₄ モノマー由来の吸収が残っていることから、Ba²⁺ がモノマー・ダイマー平衡状態において架橋することが予想され、Ba²⁺ 架橋ダイマーの形成割合が増加するために、pH7 で Ba²⁺ 添加した Ba²⁺-FeTPPS₄ 修飾電極の耐酸性が向上したと思われる。

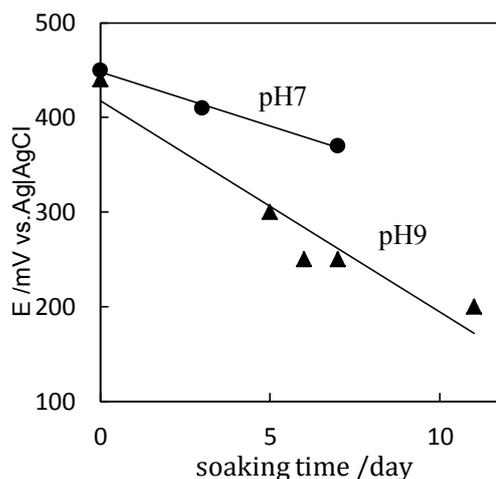


Fig.1 0.2M HClO₄ 浸漬時間に対する修飾電極の還元ピーク電位。(0.2M HClO₄、SR=10mV/s)
 図中の pH は Ba²⁺ 添加時の FeTPPS₄ 溶液の pH を示す。

Control of FeTPPS₄ dimer structure by the addition of barium ion and long-term stability of its oxygen reduction ability

Yoshiki Sato, Tsukada Haruki, Takahiro Yamaguchi, Takayuki Kuwabara, Kohshin Takahashi

College of Science and Engineering, Kanazawa University, Kakuma-machi, Kanazawa 920-1192, Japan

Tel: 076-234-4772, Fax: 076-234-4800, e-mail: t-yamagu@se.kanazawa-u.ac.jp

(福井高専・環境システム) ○北代彩椰, 内藤篤哉, 松井栄樹

我々の研究室では外部に金属を配位可能なフタロシアニン(以降 **Pc** と略記する)を合成し、各種金属との配位能力について検討を行っている。また、この配位能力を応用することで、排水などに含まれる重金属を回収できる化合物の創造を目指している。これまでにジアゼピン環やピラジン環を持つ **Pc** では ESI-MS により Pb^{2+} や Ag^+ が外部に配位した化合物を同定した。しかし、**Pc** は非水溶性であることからこの金属配位はいずれも有機溶媒中で行われており、水中での重金属の回収には至っていない。そこで外環部にピリジン環を導入し、塩へと変換することで水溶性となる **Pc** の合成を行い、金属配位能力を調査した。

【外部配位サイトを有する **Pc** の合成】

外環部分にピリジン環を導入するため、2-Pyridinemethanol, 2-Pyridineethanol, 2-Pyridinepropanol を原料として前駆体を合成し、各 **Pc** の合成を試みた。合成経路を図1に示す。2-Pyridinemethanol, 2-Pyridineethanol を原料とした反応ではいずれも青緑色の固体を得ることに成功し、目的の **Pc** であることが確認できた。(以降 **Py-Pc**, **2Py-Pc** と表記) しかし、2-Pyridinepropanol を原料とした合成では目的 **Pc** を得ることができなかった。

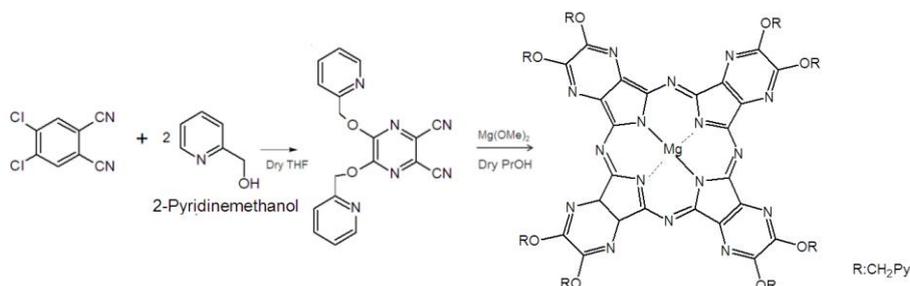


図 1. **Py-Pc** の合成経路

【**Pc** の水溶性への変換】

得られた **Pc** へ① CH_3I との反応、② $MeOTf$ との反応、③1% HCl 水溶液によるプロトン化の3つの方法を施すことで水溶性への変換を行った。その結果①と②ではいずれも粘性の黒い非水溶性の固体となり水溶化に失敗した。 $CHCl_3$ を溶媒として UV-vis 測定を行ったところ、2つに分裂した Q 帯を観測することができ、中心金属 Mg が外れていることが確認できた。③の方法により、**2Py-Pc** のみ溶解させることができ、よって **Pc** を水溶性へと変換することに成功した。しかしこの **2Py-Pc** は、変換前は $CHCl_3$ を溶媒とすることで Cu^{2+} , Pb^{2+} , Eu^{3+} , Ru^{3+} の配位が可能であり、色調の変化を確認することができたが、水溶性へ変換後は各金属で色調の変化を確認することができず、水中での金属配位には更なる検討が必要である。

Synthesis Water-soluble Pyrazine Substituted Phthalocyanines and Optical Properties by Metal Ion Coordinating

Aya Kitashiro, Atsuya Naitou, Eiki Matsui

Department of Chemistry and Biology, National Institute of Technology, Fukui College, Geshi, Sabae, Fukui 916-8507, Japan Tel: 0778-62-8323, e-mail: eiki@fukui-nct.ac.jp

(福井高専・環境システム) ○内田敦之, 吉田竜二, 松井栄樹

[緒言]

現代において、機能性色素（外部から受ける光や熱などにより化学的変化や物理的変化を起こす色素）はその用途により幅広く用いられている。しかし、その利用方法の中で、塗布による使用では剥離等により色素層が無くなり、機能を為さなくなる。

そこで本研究は機能性色素を高分子化合物に組み込むことにより、新たに色素の機能性を持つ機能性高分子を合成することを目的とした。また、高分子化合物に機能性色素を組み込む手法として、構造にジカルボニルクロリドを含むような化合物と反応させて、アミド結合を介して高分子化を行う重縮合を行った。

[AcridineYellow G を用いた合成]

AcridineYellowG とは、図 1 の左に示すような構造をした色素である。アクリジン系色素は、光増感作用を持つ機能性色素であり、これに酸クロリドを両末端に持つテレフタロイルクロリドを反応させて、高分子化合物の合成を行った。

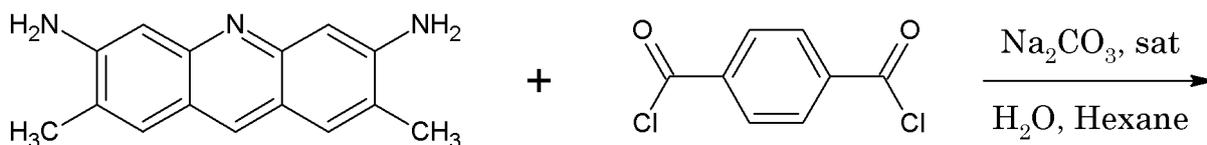


図 1. AcridineYellowG とテレフタロイルクロリドとの反応

[結果・考察]

MS スペクトルの結果から、図 2 のような生成物が得られていることが確認できた。しかし、高分子の MS スペクトルの特徴である一定間隔おきのシグナルは確認できず、高分子化合物となっていることは確認できなかった。また、MS スペクトルでは原料のシグナルが大きく出ており、生成物のシグナルは原料のシグナルと比較すると小さいものであった。

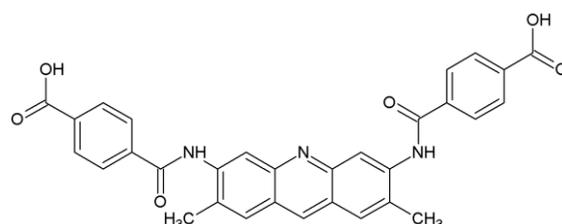


図 2. 図 1 での反応により得られた生成物

この原因としては、反応開始時の AcridineYellowG が溶媒にあまり溶解していなかったためであると考えられ、今後は AcridineYellowG を溶解性の高い色素に変えて高分子化合物の合成を試みると同時に、今回得られた生成物の増感作用について調査していく予定である。

Synthesis of polymer compound having a coloring matter structure

Nobuyuki Uchida, Ryuji Yoshida, Eiki Matsui

Department of Chemistry and Biology, National Institute of Technology, Fukui College, Geshi, Sabae, Fukui, 916-8507, Japan Tel/Fax: 0778-62-8323, e-mail:eiki@fukui-nct.ac.jp

(福井高専・環境システム) ○内藤篤哉, 北代彩椰, 松井栄樹

【諸言】

通常、フタロシアニン（以下 Pc と略す）は中心にのみ金属配位能をもつが、我々の研究室では Pc の外部にヘテロ環とメソ位の 3 ヶ所の窒素原子からなる外部配位サイトを導入し、外部配位サイトへの金属配位について明らかにしてきた。さらに外部配位サイトを有する Pc の側鎖に極性置換基を導入することで、他の分子や金属イオンと相互作用させることができる。

本研究では、スルホニル基の硫黄原子および酸素原子を金属配位に利用することを目的として電子吸引性スルホニル側鎖を有する Pc 化合物の合成を行った。

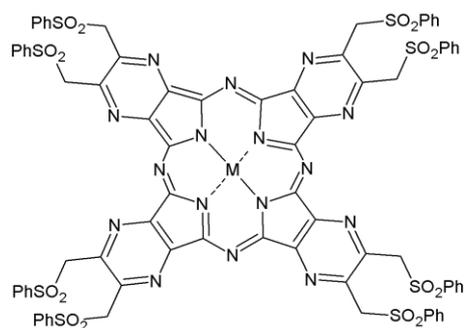


図 1 目的とする Pc 化合物

【実験】

これまでにスルホニル基が直接ピラジン環に結合した前駆体を合成した後、Pc の変換反応を行い深緑色の化合物を得た。得られた化合物の $^{13}\text{C-NMR}$ 測定から Pc 環の各炭素原子が観測され、また UV-vis 吸収スペクトル測定から Pc 特有の Soret 帯、Q 帯が観測されたため、Pc 骨格の形成を同定した。スルホニル側鎖を有する Pc 化合物として、図 1 に示す化合物の合成を目指した。目的とする Pc 化合物はスルホニル基の隣のメチレン基がピラジン環に結合しており、ピラジン環とスルホニル基までの距離が長く、さらに側鎖が自由に回転可能である。従って、スルホニル基の硫黄原子または酸素原子が外部配位サイトに配位した金属イオンと関与しやすくなるのではないかと考える。化合物の合成方法として、まず臭素を有するジシアノ体 **1** を合成した後、さらにスルフィン酸塩と反応させることで前駆体となるスルホニルを有するジシアノ体 **2** を合成した。そして、溶媒に dry PrOH、塩基に $\text{Mg}(\text{OMe})_2$ の条件下で、閉環反応を行うことで Pc の合成を試みた。

【結果】

$^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 測定の結果からジシアノ体 **1**（収率 90%）の生成を同定し、続いて前駆体となるジシアノ体 **2**（収率 24%）の生成を同定した。しかし、ジシアノ体 **2** の閉環反応により得られた Pc は $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 、ESI-MS 測定の結果から生成は確認できなかった。現在、ジシアノ体 **2** の閉環反応条件を変更し Pc の合成を試みているので、併せて発表する。

Synthesis of Phthalocyanine Compound Having Electron-withdrawing Sulfonyl Side Chains

Atsuya Naito, Aya Kitashiro, Eiki Matsui

Department of Chemistry and Biology, National Institute of Technology, Fukui College, Geshi, Sabae, Fukui 916-8507, Japan

Tel: 0778-62-8323, e-mail: eiki@fukui-nct.ac.jp

(福井高専・環境システム) ○吉田竜二, 内田敦之, 松井栄樹

【背景】機能性高分子ゲルが応用されたセルの例には、リチウムイオン電池がある。電解液をゲル化させ、液漏れを防いで安全性の向上を実現させている。一方で応用が検討されているセルには色素増感太陽電池がある。色素増感太陽電池とは、透明電極に酸化チタンの微粒子を固定し有機色素を吸着させた電極と、対極の間に、ヨウ素溶液などの酸化還元体溶液を充填した比較的簡単な構造の太陽電池である(図1)。一般的な半導体シリコン結晶太陽電池と比べて、低コスト、低エネルギーで製造可能で、フレキシブルで色素の選択により多彩な色を見せることができるが、一方で電解液を用いるため、長期運用時の液漏れによる起電力低下が課題となっており、電解液をゲルとし、擬固体化することで防ぐことができると考えられている。色素増感太陽電池は炎天下で高温になるため、従来のリチウムイオン電池のような物理ゲルでは、ゲルから溶液に変化するのでこれには不適である。

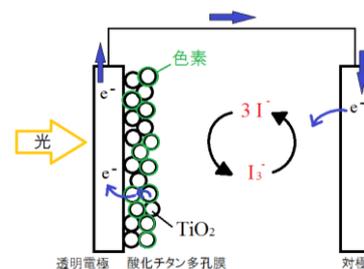


図1 色素増感太陽電池の構造

そこで、高吸水性ポリマーのように高分子を架橋した化学ゲルを合成し、色素増感太陽電池に電解液として用いられる、非プロトン性の極性溶媒を保持可能な高分子ゲルを目指した。

【実験】官能基として非プロトン性極性溶媒と親和性の高いと考えられるジメチルアミノ基を持つメタクリル酸ジメチルアミノエチル(dmaEMA、図2)を用い、架橋剤としてペンタエリトリートテトラアクリレート(PETA、図3)、開始剤としてのAIBNとともにschlenk容器に入れ、真空脱気後N₂を充填し、N₂気流下で80℃の湯浴中で反応させた。生成物をアセトンで洗浄した後、NMR測定し、種々の溶媒でゲル化のしやすさを評価した。

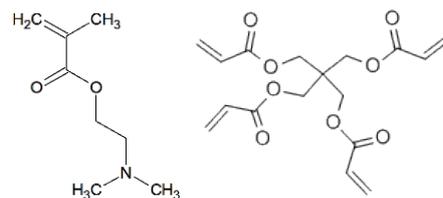


図2 dmaEMA

図3 PETA

【結果・考察】¹³C-NMR スペクトルより2重結合のシグナル(136.0、124.8 ppm)が消失し、新たな単結合のシグナル(54.1、44.8 ppm)が現れたことから反応の進行が確認できた(図4)。

また、メタノールやクロロホルムに対して自重の10倍以上の溶媒を保持できることを確認

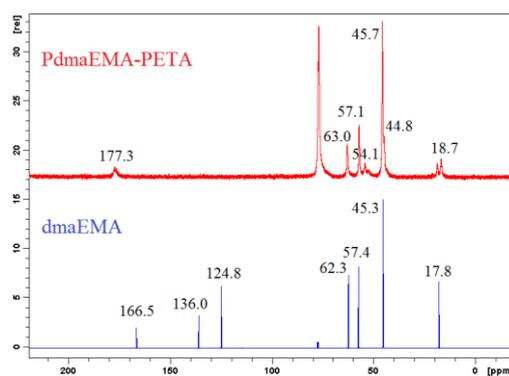
図4 pdmaEMA-PETA の¹³C-NMR スペクトル

表1 pdmaEMA-PETA ゲルの保持率

溶媒	重量保持率 $\Delta m / m_0 [-]$
MeOH	11.63
CHCl ₃	16.86
acetone	7.44
CH ₃ CN	5.29
AcOEt	8.46
DMF	4.49
H ₂ O	3.84

した(表1)。しかし、アセトニトリルなどの非プロトン性の極性溶媒に対しては保持率があまり高くはなく、モノマーの選択による極性の調整や、架橋度合いの調整など、さらに条件の検討が必要であると考えられ、現在調整に取り組んでいる。

Synthesis of high solvent-absorption polymer gel applicable to functional cell

Ryuji Yoshida, Nobuyuki Uchida, Eiki Matsui

Department of Chemistry and Biology, National Institute of Technology, Fukui College,

Sabae, Fukui 916-8507, Japan Tel/Fax: 0778-62-8323, e-mail: eiki@fukui-nct.ac.jp

(富山大院理工) 横山初, ○松尾愛, 宮澤眞宏, 平井美朗

【緒言】

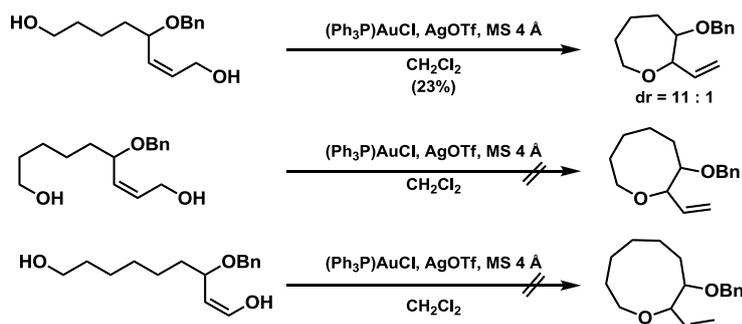
金は空気中で安定であり、不活性で機能に乏しい物質であると認識されてきた。そのため、多くの研究者により金触媒についての研究が行われ始めたのは 20 世紀の終わりからである。さらに金触媒とアルキンやアレンとの反応は広く認められているものの、アルケンとの反応はそれらの反応に比べて報告されていなかった。

一方、2008 年に Ph_3PAu^+ を用いた Monoallylic diols から Tetrahydropyran の環化反応が報告された¹⁾。その環化反応は 2,6-炭素に置換基をもつ Tetrahydropyran の場合、*cis*-立体選択性があると報告された。さらに 2011 年には Ph_3PAu^+ を用いた Monoallylic diols から Tetrahydropyran の環化反応において、*trans*-オレフィンが立体選択的に与えられること、高い不斉転写が報告された²⁾。

これまで我々は、天然物に多く存在するポリエーテル環化合物の合成に利用可能な新たな触媒反応として金触媒の性質を利用できないかと興味を持ち、環化反応の立体選択性の検討を行ってきた。そこで本研究では一価の金触媒を用いて、さらに環を拡大した 7~9 員環の環化反応の検討を行った。

【実験結果】

7~9 員環前駆体に対して $(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuCl}$ 、 AgOTf を用いて室温で環化反応を行ったところ、7 員環エーテルを収率 23% で合成することに成功し、ジアステレオマー比は $\text{dr} = 11 : 1$ であることがわかった。しかし、8、9 員環の環化反応は進行しなかった。本発表では環化体の合成方法および、詳細な結果について報告する。



【参考文献】

- 1) A. Aponic et al., *Org. Lett.*, **2008**, *10*, 669-671
- 2) A. Aponic et al., *Org. Lett.*, **2011**, *13*, 1330-1333

Au(I)-catalyzed cyclization reaction of medium-membered ring

Hajime Yokoyama, Megumi Matsuo, Masahiro Miyazawa, Yoshiro Hirai

Graduate school of science and engineering, University of Toyama, 3190 Gofuku, Toyama 930-8555, Japan

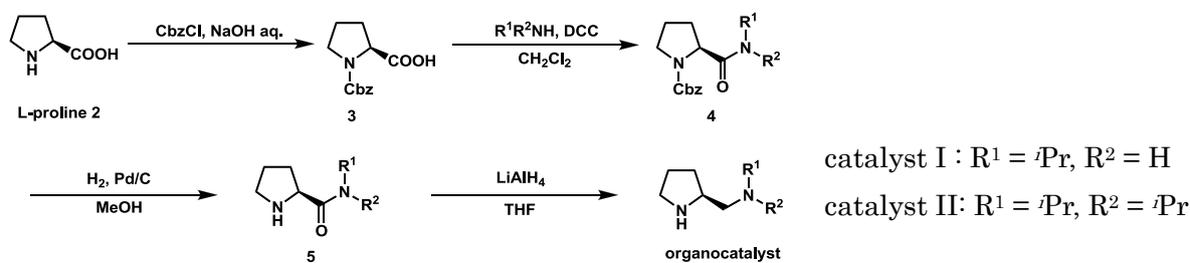
Tel: 076-445-6619, e-mail: hyokoyam@sci.u-toyama.ac.jp

(富山大院理工) 横山 初、○井波 真輝人、宮澤 眞宏、平井 美朗

【緒言】2000年 B.List が L-proline を触媒として用いる不斉アルドール反応を報告したことで数多くの有機分子触媒が開発された。その中でもピロリジン骨格を有するプロリン型の触媒は不斉 Michael 反応や Mannich 反応に用いられ、更なる応用が期待される。そこで本研究では天然にはわずかしか存在しないポリ環状エーテルの合成に利用できる触媒としてピロリジンを基本骨格としたアザ糖型有機触媒を検討し、その立体選択性の評価を行った。

【結果と考察】まず触媒の合成を検討した。L-proline(2)に対し Schotten-Baumann 法によりアミン部を Cbz 基で保護した。次に DCC を用いた脱水縮合反応によりアミド体(4)を得た。さらにアミド体(4)に対し水素還元を行うことにより(5)を得、続く LAH還元により catalyst I, IIを合成した。

Scheme 1



続いて、1,4-Butanediol から 4 段階で合成した環化前駆体(10)と合成した有機分子触媒を用いて分子内 oxy-Michael 付加反応を検討し、さらに他の触媒についても検討したので報告する。

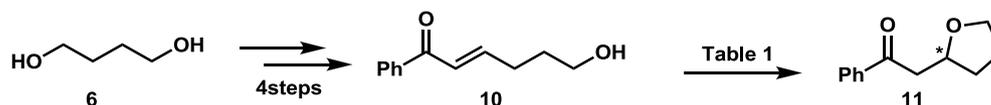


Table 1. 有機触媒を用いた分子内 oxy-Michael 付加反応

Entry	catalyst	Solvent	Temp.	days	Yield(%)	e.e.(%)
1	L-proline	THF-H ₂ O	r.t.	19	68	5
2	(S)-(+)-1-(2-Pyrrolidinylmethyl)pyrrolidine	THF	r.t.	11	68	14
3	(2S,4R)-4-Hydroxypyrrolidine-2-carboxyl acid dibenzyl amide	THF	r.t.	11	75	11
4	catalyst I	THF	r.t.	21	34	6
5	catalyst II	THF	r.t.	13	44	

Synthesis of azasugar type organocatalyst and its stereoselectivity of oxy-Michael reaction

Hajime Yokoyama, Makito Inami, Masahiro Miyazawa, Yoshiro Hirai

Graduate school of science and engineering, University of Toyama, 3910 Gofuku, Toyama 930-8555, Japan,

Tel: 076-445-6619, e-mail: hyokoyam@sci.u-toyama.ac.jp

F07

ダイオキシン処理を目指した クロロフェノール類の電解脱塩素化反応

(富山高専) ○雨宮 加奈, 竹田 幸恵, 川淵 浩之*

[諸言] ポリ塩化ビニル系ポリマーは優れた特性を持ち、農業や電気・電子部品にいたる様々な分野で製品を構成する主要機材や添加剤として利用されている。しかしこれらは製品として使用された後にゴミとして廃棄され、ゴミ焼却処理過程で非意図的にダイオキシン類の有害物質を生成する原因となっている。ダイオキシン類は人体に悪影響を及ぼすため様々な処理技術が開発されているが、未だ効果的で安価な処理法は確立されていない。したがって、発生の原因であるハロゲン含有材料の脱ハロゲン化や、環境に優しいリサイクル技術の開発が進められている。

そこで本研究では、クリーンな反応系かつ低コストである有機電解法に着目し、ダイオキシン類の処理技術の開発を最終目的として、モデル化合物であるクロロフェノール類の電解脱塩素化を行った(図 1)。実用的な反応条件の検討として、支持塩の効果、水の添加量等について行った結果を報告する。

[実験および考察]

始めに、支持塩の効果について検討するために次のように反応を行った。反応容器に 2,6-ジクロロフェノール(48.9 mg, 0.30 mmol)、支持塩、添加物として蒸留水(70 μ L)を秤り入れ、溶媒 DMF(5 mL)で溶解させた。そこに亜鉛電極(電極面積: 1.0 cm \times 2.0 cm, 電極間距離: 8 mm)を用いて 40 $^{\circ}$ C、10 V の定電圧下で攪拌させながら 90 分間通電した。

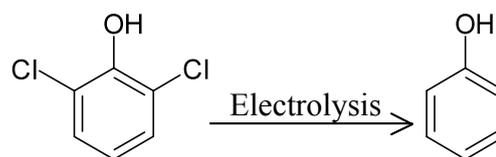


図 1. 電解脱塩素化反応

反応混合物を高速液体クロマトグラフィー(HPLC)によって分析して、脱塩素化率の評価を行った。Et₄NClO₄, Et₄NOTs, Et₄NBr, Et₄NCl, *n*-Bu₄NClO₄, Me₄NClO₄を用いて比較を行ったところ、Et₄NClO₄で最も高い脱塩素化率を得た(82%)。次に、水の添加量の効果について同様の実験系で検討を行った。水の量を 0, 35, 50, 70, 100, 500 μ L として検討を行ったところ、70 μ L で最も高い脱塩素化率を得た(82%)。

以上の条件検討から、支持塩に Et₄NClO₄を用い、水の添加量を 70 μ L にすることが脱塩素化反応の条件に適していると分かった。

さらに、脱塩素化反応の最適反応条件の検討として、水の段階的添加、電解温度や電極面積についても検討している。

Electrodechlorination Reaction of Chlorophenols for the Purpose of Dioxin Decomposition

Kana Amemiya, Sachie Takeda, Hiroyuki Kawafuchi*

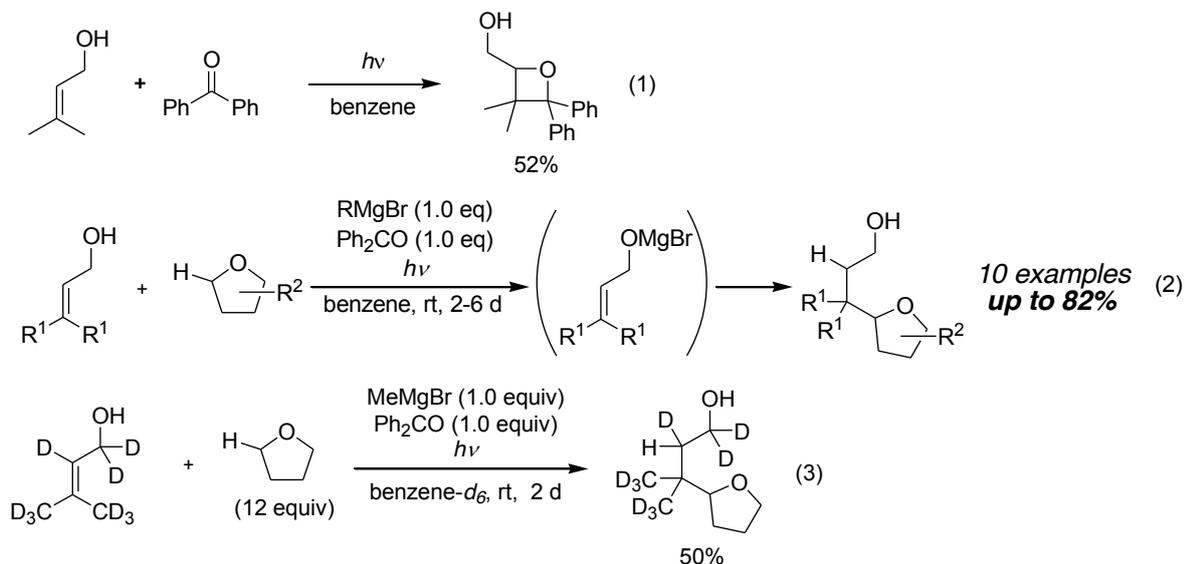
Department of Applied Chemistry and Chemical Engineering, National Institute of Technology, Toyama College, 13 Hongo-machi, Toyama, 939-8630, Japan

*Tel: 076-493-5455, Fax: 076-492-3859, e-mail: kawafuti@nc-toyama.ac.jp

(金沢大院自然) ○渡邊康貴, 坂井飛大, 前多 肇, 千木昌人, 添田貴宏, 宇梶 裕

酒石酸誘導体を活用する複核キラル反応場の創成というコンセプトのもと、アリルアルコールへの不斉付加環化反応の開発を行ってきた。このコンセプトを光反応にも適用すること考え、アルケンとケトンの[2+2]光付加環化反応である Paternò-Büchi 反応に着目した。アルコールを金属塩とすることが立体制御における鍵となると考え、まず(a)プレノールとベンゾフェノンのみの反応と、(b)プレノールを Grignard 試薬によってマグネシウム塩とした場合の反応を行った。(a)の場合は目的のオキセタンが得られた(eq. 1)が、(b)の場合は予期に反し、Grignard 試薬の溶媒である THF がプレノールに付加した生成物が得られた。

ベンゾフェノンを用いない場合は目的物が得られないことから、ベンゾフェノンは光増感剤として働いていると考えられる。また、金属塩の検討を行ったところ、マグネシウム以外の金属試薬を用いた場合はほとんど目的物を得ることが出来なかったため、本反応にはマグネシウム塩が適切であることが分かった。様々な置換基を持つアリルアルコールと THF 誘導体を用いて反応を行ったところ、対応する付加生成物を得ることができた(eq. 2)。さらに、反応機構解明を目的とし、重水素化実験を行った。プレノール *d*₉ を合成し、これを用いて反応を行った。その結果、生成物の 2 級炭素部位に水素原子が付加していることが分かった。これにより、2 級炭素部位の水素原子は THF 由来であることが確かめられた(eq. 3)。本反応は、アルケン部位のより置換基の多い炭素に THF が付加しており、この位置選択性は興味深い。



Regioselective Photoaddition Reaction of Tetrahydrofurans to Allylic Alcohols

Yasutaka Watanabe, Takahiro Sakai, Hajime Maeda, Masahito Segi, Takahiro Soeta, Yutaka Ukaji

Division of Material Chemistry, Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University, Kakuma, Kanazawa, Ishikawa 920-1192, Japan

Tel: 076-264-5200, e-mail: ukaji@se.kanazawa-u.ac.jp

(金沢大院自然) ○石坂智洋, 添田貴宏, 宇梶 裕

含窒素複素環カルベン(NHC)とは、隣接位に存在する窒素原子によって安定化された環状の一重項カルベンである。NHC は強いルイス塩基性を持っているため、有機触媒としての利用の他、種々の遷移金属に対して強固な結合を作る配位子として知られている。NHC は一般にアゾリウム塩を塩基で処理することで生じる。また、NHC 配位子は窒素原子上の置換基を修飾することによって、様々な機能が発現する可能性がある。最近ではこの特徴を活かし、金属原子を複数点で認識する多点認識機能を持つ NHC 配位子の開発が盛んに行われている。特に光学活性な多点認識型 NHC 配位子を用いた触媒的不斉反応は、その反応遷移状態を強固に支配できることから優れた結果をもたらしてきた。

本研究では、多点認識機能を有する新規な多点認識型 NHC 配位子の開発を行った。この独自に開発した配位子は、イミダゾリウムカルベン、ピリジン環、アミド部位の3点で金属原子を認識すると考えた(Figure 1.)。このコンセプトに基づき、銅触媒と有機亜鉛試薬を用いた *N*-スルホニルイミンへの触媒的不斉アルキル化反応をモデル反応として検討を行った。

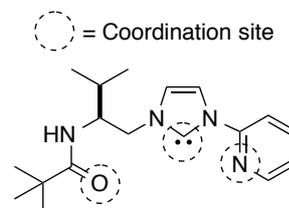
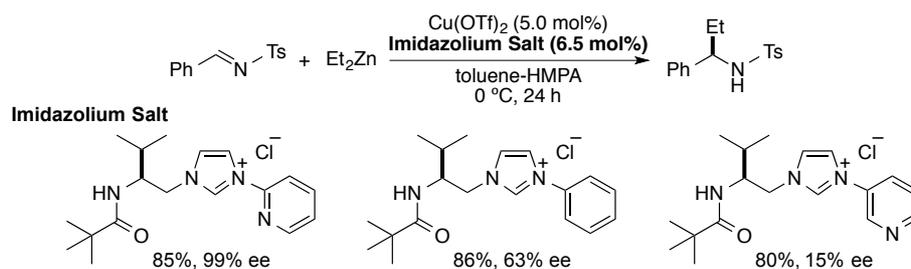


Figure 1. Multi-functional NHC ligand

まず溶媒に toluene を用いて反応を検討したところ、立体選択性は全く発現しなかった。この原因をイミダゾリウム塩の不溶性にあると考え、溶媒に HMPA を添加したところ、99% ee と劇的な立体選択性の向上が見られた。続いてイミダゾリウム塩の構造について種々検討を行った結果、ピリジン環の窒素原子が立体選択性の発現に大きく影響していることが分かった(Scheme 1.)。

Scheme 1. Copper (I) catalyzed asymmetric alkylation of *N*-sulfonyl imine with diethylzinc

さらに、本反応は種々の *N*-スルホニルイミンや有機亜鉛試薬を用いた場合でも、高立体選択的に対応する光学活性アミン類を与えることを明らかにした。

Soeta, T.; **Ishizaka, T.**; Tabatake, Y.; Ukaji, Y. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 16773-16778.

Catalytic Asymmetric Alkylation Reaction of *N*-Sulfonylimines Utilizing Multi-Functional NHC Ligand

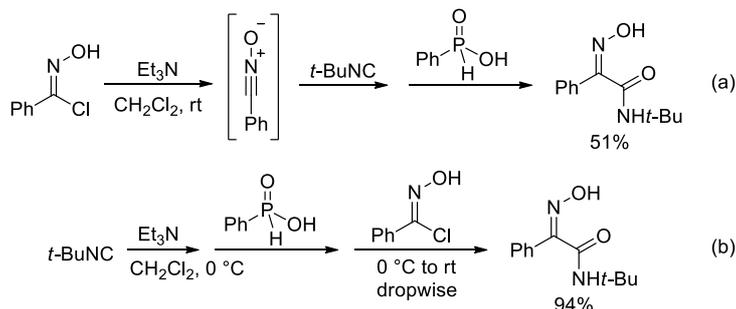
Tomohiro Ishizaka, Takahiro Soeta, Yutaka Ukaji

Division of Material Chemistry, Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University, Ishikawa 920-1192, Japan

Tel: 076-264-5698, e-mail: soeta@se.kanazawa-u.ac.jp, ukaji@se.kanazawa-u.ac.jp

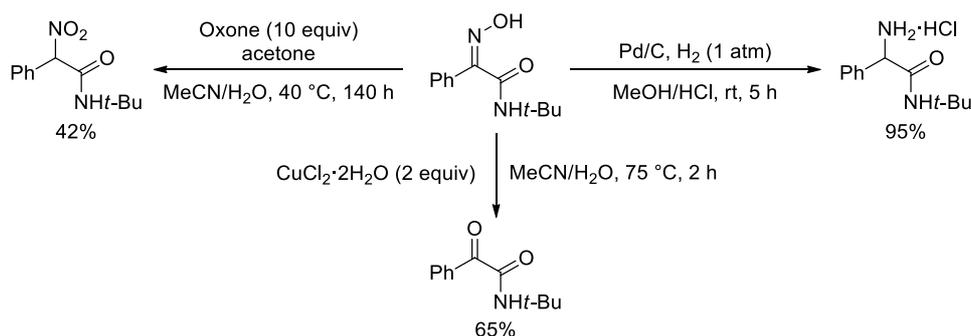
(金沢大院・自然科学) ○高下 卓, 添田貴宏, 宇梶 裕

イソシアニドは、炭素原子上に求核性と求電子性の両方の性質を有し、特異な反応性を示す有用な化合物である。特に、カルボン酸、イソシアニド、およびイミンを用いる多成分反応は Ugi 反応と呼ばれ、アミド誘導体を効率的に得ることができる。この反応では反応中間体であるニトリリウムイオンの捕捉にカルボン酸を必要とするため、反応系の多様性を制限してしまう。そこで、同一分子内に求電子部位と求核部位を有する化合物を用いれば、カルボン酸等価体として機能すると考えた。このコンセプトに基づき、炭素窒素三重結合を有する 1,3-双極子化合物であるニトリルオキシドへの新規 Ugi 型反応を設計した。



Scheme 1. (a) Original method, (b) Revised method

まず、活性化剤としてフェニルホスフィン酸を用いて反応を行ったところ、目的の α -(ヒドロキシイミノ)アミド誘導体を得ることができたが、収率は中程度であった (Scheme 1, (a))。そこで、各試薬の加える順番や反応条件を精査した結果、収率が大幅に向上し、目的の生成物を 94% で得ることができた (Scheme 1, (b))。本反応は、種々のイソシアニドおよびヒドロキシモイルクロライドに適用可能で、広い基質一般性を示した。得られた α -(ヒドロキシイミノ)アミド誘導体は、加水分解や酸化、還元条件に付すことによって対応する α -ケトアミドや α -アミノアミド誘導体などへ容易に誘導することができた (Scheme 2)。



Scheme 2. Functional group interconversion

Phosphinic acid-promoted novel Ugi-type reaction of isocyanides

Suguru Takashita, Takahiro Soeta, Yutaka Ukaji

Division of Material Sciences Graduate School of Natural Science and Technology Kanazawa University, Kakuma, Kanazawa Ishikawa, 920-1192 Japan.

Tel: 076-264-5732, Fax: 076-264-5742, e-mail: soeta@se.kanazawa-u.ac.jp, ukaji@staff.kanazawa-u.ac.jp

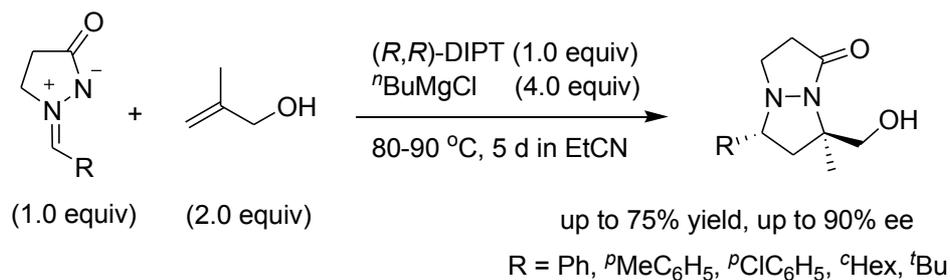
F11

Enantioselective 1,3-Dipolar Cycloaddition of Azomethine Imines
Utilizing Tartaric Acid Ester as a Chiral Auxiliary

(Kanazawa University, Graduate School of Natural Science & Technology)

○Tong Thi Minh Thu • Takahiro Soeta • Yutaka Ukaji

1,3-Dipolar cycloaddition of azomethine imines has proved to be the powerful and effective method for the construction of five-membered heterocyclic compounds, which are found as the fundamental frameworks of numerous biologically active natural products containing multiple stereogenic centers. With constantly growing orientation towards research interest, our group has developed the asymmetric 1,3-dipolar cycloaddition reaction of azomethine imines to allylic and homoallylic alcohols utilizing diisopropyl (*R,R*)-tartrate [(*R,R*)-DIPT] to afford the corresponding pyrazolidines with excellent regio-, diastereo-, and enantioselectivities.^[1] In this study, we made an attempt on the construction of pyrazolidines containing quaternary carbon chiral center by the use of methallyl alcohol as a 1,3-dipolarophile.



The asymmetric cycloaddition was carried out by the following procedure: To a mixture of 2.0 equiv of methallyl alcohol and 1.0 equiv of DIPT were added 4.0 equiv of ⁿBuMgCl and 1.0 equiv of azomethine imine (R=Ph) in EtCN. The reaction successfully proceeded at around 80-90 °C for 5 days to afford the corresponding pyrazolidine in 64% yield with 87% ee. The asymmetric cycloaddition of several azomethine imines to methallyl alcohol was also attempted to give the products with complete regio-, diastereo-, and high enantioselectivities.

[1] *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 2058; *Chem. Rec.* **2010**, *10*, 173; *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 1036.

Enantioselective 1,3-Dipolar Cycloaddition of Azomethine Imines Utilizing Tartaric Acid Ester as a Chiral Auxiliary

Tong Thi Minh Thu • Takahiro Soeta • Yutaka Ukaji

Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University

Kakuma, Kanazawa 920-1192, Japan

Tel: 076-264-5700, Fax: 076-264-5742, e-mail: ukaji@staff.kanazawa-u.ac.jp

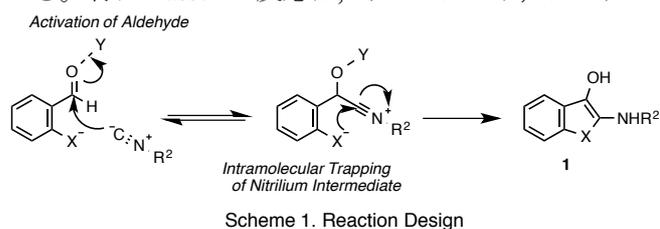
F12

イソシアニドを用いた[4+1]付加環化反応の開発： ベンゾチオフェン誘導体の高効率的合成

(金沢大院・自然科学) ○下矢 沙央里, 奥野 巧, 添田 貴宏, 宇梶 裕

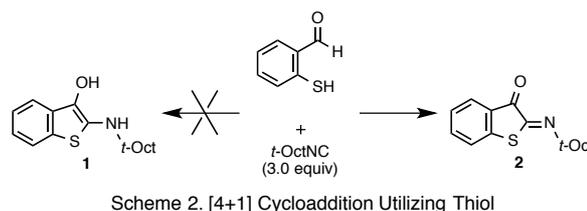
ベンゾチオフェン骨格は、様々な医薬品や有機エレクトロニクス材料に含まれる重要な骨格であり、多数の合成法が報告されている。しかし、種々の有用なベンゾチオフェン骨格を合成するためには、新規な効率的合成法の開発が未だ望まれている。

イソシアニドは求電子性と求核性の両方の性質を有する炭素原子を持つ活性体であり、含窒素複素環の構築や多成分反応において広く活用されている。特に Passerini 反応は、イソシアニド、アルデヒド、カルボン酸の 3 成分から α -acyloxyamide を高効率的に合成する手法である。Passerini 反応においてカルボン酸は、アルデヒドの活性化とニトリリウム中間体の捕捉という 2 つの重要な役割を果たしており、Passerini 反応において必要不可欠な成分である。

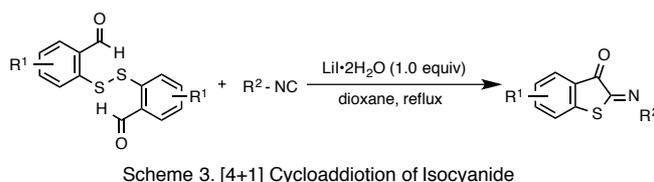


ここで基質として、求電子部位($C=O^+$)と求核部位(X)の両方を有する化合物を用いれば、同一分子内でニトリリウム中間体を捕捉する事が可能となり、対応する複素環化合物が得られるのではないかと期待した (Scheme 1)。

この作業仮説に基づき、ポリリン酸触媒存在下、2-メルカプトベンズアルデヒドを基質として用い、イソシアニドとの付加反応を行ったところ、予期していた化合物 **1** ではなく、3 位にカルボニル基を有するベンゾチオフェン誘導体 **2** が得られた (Scheme 2)。



そこで、より取り扱いが容易なジスルフィド化合物を基質として用い、反応条件を精査した結果、様々なベンゾチオフェン誘導体が高収率で得られる事が明らかとなった。また本反応は、種々のイソシアニドやアルデヒド誘導体に適応可能であった (Scheme 3)。



Saori Shitaya, Takumi Okuno, Takahiro Soeta, Yutaka Ukaji

Division of Material Sciences Graduate School of Natural Science and Technology Kanazawa University,
Kakuma, Kanazawa Ishikawa, 920-1192 (Japan).

Tel: 076-264-5732, Fax: 076-264-5742, e-mail: soeta@se.kanazawa-u.ac.jp, ukaji@staff.kanazawa-u.ac.jp

F13

セレンアルデヒドの環化付加反応を利用する
6員環セレン糖誘導体への新規な合成アプローチ

(金沢大院・自然科学) ○里見大地, 前多 肇, 千木昌人

【目的】 糖類の環内酸素原子を他のヘテロ元素に置き換えた擬似糖(Fig. 1)は分子構造が真糖に類似しているため、糖と誤認されて酵素や生体系に取り込まれ、特異な生理活性を示すことから、現在までに数多くの合成研究が行われてきた。セレン糖にも同様の効果が期待されるが、その合成例は極めて少なく、セレンの導入にセレンアニオンの求核置換反応を用

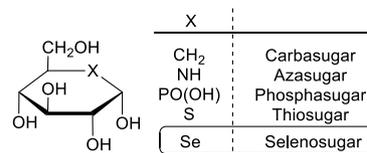


Figure 1. Pseudosugars

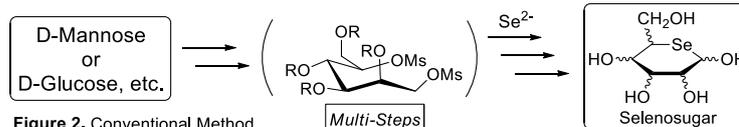
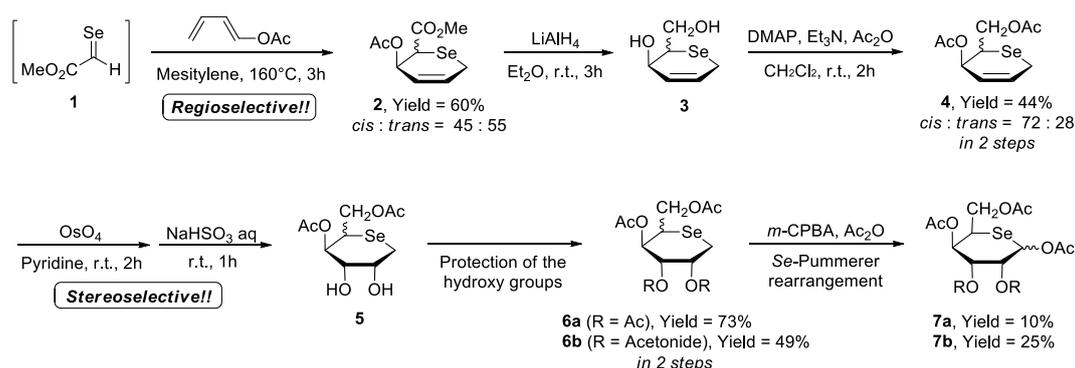


Figure 2. Conventional Method

いる方法に限られている(Fig. 2)。そこで、本研究ではメチルエステル基をもつセレンアルデヒドとジエン類との環化付加反応により得られる含セレン複素環化合物を合成中間体として使い、セレン糖誘導体の新規な合成経路を検討した。

【結果・考察】 メチルエステル基を有するセレンアルデヒド **1** と *trans*-1-アセトキシ-1,3-ブタジエンとの環化付加反応は、位置選択的に環化付加体 **2** を与えた。次に LiAlH_4 による還元と、無水酢酸による *O*-アセチル化により **4** が得られた。引き続き、 OsO_4 による立体選択的な環内二重結合のジヒドロキシル化と、1,2-ジオール部位の保護の後、求電子剤に無水酢酸を用いた *Se*-Pummerer 転位により対応する6員環セレン糖誘導体 **7** の合成が達成された(Scheme 1)。 *Se*-Pummerer 転位では、 β 位のアセトキシ基が転位した生成物を含む4種類のジアステレオマーが観測され、その立体配置はNOE実験により決定した。 β 位のアセトキシ基の転位は、アセトキシ基のセレンカルベニウムイオン中間体への隣接基関与によるものと考えられる。



Scheme 1. Novel Synthetic Approach to Selenosugar Derivatives

Novel Synthetic Approach to Selenosugar Derivatives via Cycloaddition Reaction of Selenoaldehydes

Daichi Satomi, Hajime Maeda, Masahito Segi

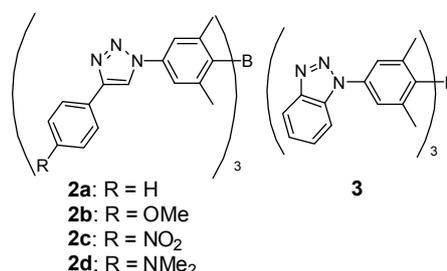
Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University, Kanazawa 920-1192, Japan

Tel: 076-234-4787, Fax: 076-234-4800, e-mail: segi@se.kanazawa-u.ac.jp

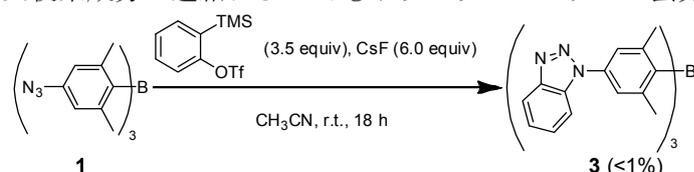
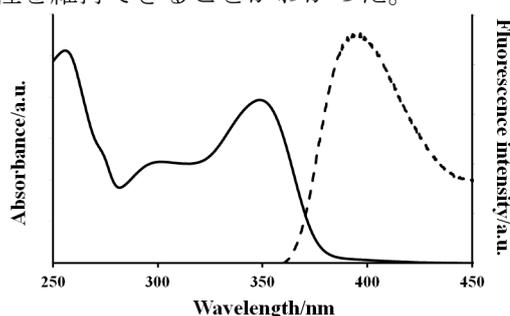
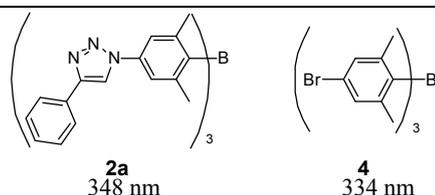
F14

トリス(4-アジド-2,6-ジメチルフェニル)ボランを基盤とした
拡張π共役系トリアリールボランの合成(富山大院・理工¹, 富山大・理²) ○小西翔太¹, 堀江実季², 吉野惇郎¹, 林 直人¹, 樋口弘行¹

【緒言】トリアリールボランは、その強いルイス酸性や高い電子受容性から、ルイス塩基センサーや電子材料として注目されている。これらのトリアリールボランの性質はそのπ共役系の構造に依存しており、これまでに種々の拡張π共役系トリアリールボランが開発されている。しかしながら、トリアリールボランのπ共役系の拡張は必ずしも簡便ではなく、その構造や物性を自在に設定、調節することは困難であった。一方、すでに我々はアジド置換トリアリールボラン **1** を開発し、アジ基の反応性を活用した、トリアゾール環を介してπ共役系成分を連結したトリアリールボラン **2a-d** への簡便なπ共役系の拡張を報告している。今回、ベンゾトリアゾール環を有する **3** を合成し、トリアゾール環を介したπ共役系成分の別の連結方法である縮環構造の形成が、トリアリールボランのπ共役系の拡張度合いや吸収、発光特性に及ぼす影響を明らかにしたので報告する。



【結果と考察】化合物 **1** にトリフルオロメタンスルホン酸 2-(トリメチルシリル)フェニルおよびフッ化セシウムを作用させたところ、**3** が得られた。紫外可視吸収スペクトルを測定したところ、**3** はクロロホルム中で 348 nm に吸収極大を示した(図 1)。**3** のクロロホルム中での蛍光波長は 390 nm であった。**4** の吸収極大波長と比べた **3** の吸収極大波長のレッドシフトの程度が **2a** と同程度であることから、トリアゾール環を介したπ共役系の拡張に対して、縮環構造と単結合での連結は同程度の効果があると考えられる(表 1)。また、縮環構造の形成によるトリアゾール環を介したπ共役系成分の連結によってもトリアリールボランの蛍光性を維持できることがわかった。

表 1. トリアリールボラン **2a** および **4** の吸収極大波長(クロロホルム中)図 1 **3** の紫外可視吸収(実線)および蛍光(破線)スペクトル(クロロホルム中).

Synthesis of Triarylboranes Bearing an Extended π-Conjugated System Based on Tris(4-azido-2,6-dimethylphenyl)borane

Shota Konishi, Miki Horie, Junro Yoshino, Naoto Hayashi, Hiroyuki Higuchi

Graduate School of Science and Engineering, University of Toyama, Toyama 930-8555, Japan

Tel: 076-445-6618, Fax: 076-445-6549, e-mail: yoshino@sci.u-toyama.ac.jp

F15

非カルボキシ基色素化合物を用いた色素増感太陽電池の作製と特性評価

(福井工大・工¹,福井工大院・工²)○堂下裕貴¹,竹下達哉²,梅田孝男^{1,2},原道寛*^{1,2}

【緒言】色素化合物の光励起を動力源として駆動する色素増感太陽電池(DSSC)は、環境適合性、フレキシビリティ、カラフルなどの特徴を付与することが可能な有機系太陽電池の一つである。その光電変換効率は10%以上であり、タンデム型や光閉じ込め効果、シクロデキストリン包接錯体による逆電子移動の抑制¹⁾などの様々な研究が行われている。色素化合物はカルボキシ基のようなアンカーによって酸化チタン(TiO₂)とエステル結合を形成し、増感色素として機能する。よって、一般的にはアンカーを持たない色素化合物は、増感色素として使用できない。また、アンカーを有する色素化合物は高価である。そこで本研究では、TiO₂光電極に、カルボン酸ナトリウム塩を有するシクロデキストリンを吸着させたDSSCを作製し、非カルボキシ基色素化合物の導入と光電変換特性の評価を検討した。

【実験】TiO₂ペーストをスキージー法によってFTO透明導電性ガラス板に担持し、500°Cで1h焼成した。0.1M四塩化チタン水溶液をTiO₂表面に滴下し24h放置したのち、同条件で再焼成を行った。その後、Carboxymethyl-β-cyclodextrin sodium salt (CM-β-CD)水溶液(2.9 × 10⁻² g/mL)に24h浸漬し、TiO₂にCM-β-CDを吸着させた。ここで、リファレンスとしてCM-β-CDを含まない素子も作製した。非カルボキシ基色素化合物はTris(2,2'-bipyridyl)ruthenium(II) chloride hexahydrate (**Ru-dye**)を選定し、**Ru-dye**を含むエタノール溶液(3.0 × 10⁻² M)に24h浸漬することで光電極を作製した。対極にはPtガラス電極、電解質にはヨウ素電解質を用いた。これらを組み合わせ、DSSC素子を作製した。照射光源としてキセノンランプとモノクロメーターを用いて、単色光照射下における電流(*I*)-電圧(*V*)特性を測定した。また、得られた*I-V*特性より短絡電流密度(*I*_{sc})、開放端電圧(*V*_{oc})、曲線因子(FF)、分光感度(IPCE)を算出し、素子性能の評価を行った。

【結果・考察】CM-β-CDを吸着させたDSSCに対して、450-nmの光を照射した結果、CM-β-CDを付与していない素子に比べて、顕著な光電変換が観測された。また、*V*_{oc}およびFFの向上が観測された。これは、**Ru-dye**/CM-β-CDによる逆電子移動の抑制に起因していると考えられる。次に、**Ru-dye**/CM-β-CDの光吸収の根拠として、IPCEスペクトルを測定した。IPCEスペクトルは490 nmにピークが観測され、エタノール中における**Ru-dye**の吸収スペクトルと、ほぼ一致していた(Fig.1)。このことから、CM-β-CDに包接された**Ru-dye**が光を吸収し、光電変換を誘起したことが示唆された²⁾。

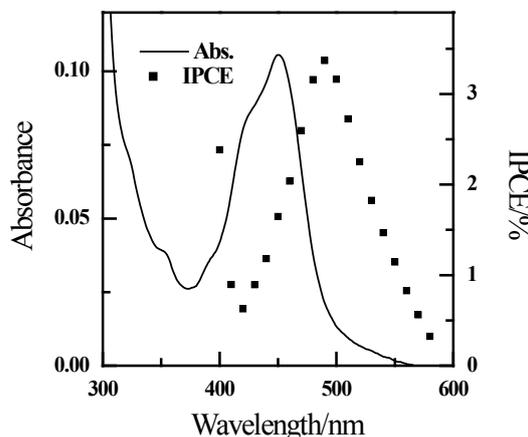


Fig.1 Plots of IPCE versus wavelength of **Ru-dye**/CM-β-CD containing device and absorption spectrum of **Ru-dye** (1.1 × 10⁻⁵ M) in ethanol.

【参考文献】1) Sungjin Park, *et al*, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **2014**, 283,17-21. 2) Tatsuya Takeshita, *et al*, *International Journal of Photoenergy*, **2015**, Article ID 786246

Fabrication and Characterization of Dye-sensitized Solar Cell containing Noncarboxylate Dye Compound. **Yuki Doushita**¹, **Tatsuya Takeshita**², **Takao Umeda**¹, **Michihiro Hara***^{1,2}

Faculty of Environmental and Information Sciences, Fukui University of Technology¹

Graduate: Department of Applied Science and Engineering, Fukui University of Technology²

Fukui University of Technology, Gakuen 3-6-1, Fukui, 910-8505, Japan

Tel: 0776-29-2446, Fax: 0776-29-2446, e-mail: hara@fukui-ut.ac.jp

(福井工大・工¹,福井工大院・工²)○林正貴¹,竹下達哉²,梅田孝男¹,原道寛*^{1,2}

【緒言】色素増感太陽電池(DSSC)は、次世代のクリーンなエネルギーデバイスである。しかしながら、いまだ無機太陽電池のように市場には一般的には出回っていない。現在、光特性の面からの検討が行われ、安価で高効率な素子性能の実現が期待されている。本研究では、より安価な色素を用いるために、Carboxymethyl- β -cyclodextrin sodium salt (CM- β -CD)の包接効果により、吸着基を持たない分子を用いた新規なデバイス作製を検討した¹⁾。また、光応答性などの機能性を持たせるために分子はスピロ環の光開裂に伴って異性体を生じる1,3,3-Trimethylindolino- β -naphthopyrylospiran (SPna)を使用し、包接錯体(Fig.1)を伴うDSSC作製および光電変換特性の測定を検討した。

【実験】アセトン蒸気洗浄、UV照射後、FTOガラス基板にスキージー法を用いてTiO₂ペーストを塗布し、450°Cで30 min焼成した。焼成後、四塩化チタン(TiCl₄)水溶液に18 h浸漬し、再焼成後、CM- β -CD水溶液に6 h浸漬した。その後、ベンゼンを溶媒とするSPna溶液に10 min浸漬した(Fig.2)。作製したデバイスの吸収スペクトル・蛍光スペクトルを測定後、IPCE測定により作製したデバイスの評価を行った。照射光源として、キセノンランプとモノクロメーターを使用し、IPCE測定時には0.16 cm²のマスクを使用した。

【結果・考察】ベンゼン中におけるSPnaの吸収極大波長・蛍光極大波長はそれぞれ570 nm, 610 nm付近に観測された。デバイス上においても溶液中と同様なスペクトルが得られたことから、SPna/CM- β -CDが示唆された。SPnaおよびSPna/CM- β -CDを含むDSSCを作製した結果、励起光570 nmの照射下で光電変換を観測した。これは、SPnaが可視光領域の光を吸収することによって起こったことが示唆された。また、IPCEはSPnaおよびSPna/CM- β -CDを含むDSSCでそれぞれ0.5-1.1%, 1.1-1.2%と算出され、CM- β -CDの包接効果によるDSSCへのSPnaの応用と光電変換特性の向上が示唆された。併せて、種々のCD(α -、 β -、 γ -CD)を用いる検討や各種最適化、IPCEに与えるフォトリソミック反応の効果について報告する。

【参考文献】1) Tatsuya Takeshita, Takao Umeda, Noriaki Oonishi, and Michihiro Hara, *International Journal of Photoenergy*, 2015, Article ID 786246.

Fabrication and Characterization of Dye-sensitized Solar Cell of Spiropyran and Cyclodextrin.

Masaki Hayashi¹, Tatsuya Takeshita², Takao Umeda¹, Michihiro Hara*^{1,2}

Faculty of Environmental and Information Sciences, Fukui University of Technology¹

Graduate: Department of Applied Science and Engineering, Fukui University of Technology²

Fukui University of Technology, Gakuen 3-6-1, Fukui, 910-8505, Japan

Tel: 0776-29-2446, Fax: 0776-29-2446, e-mail: hara@fukui-ut.ac.jp

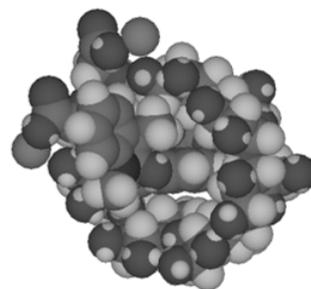


Fig.1 Minimum energy structure of SPna in the presence of CM- β -CD as calculated by MM2.

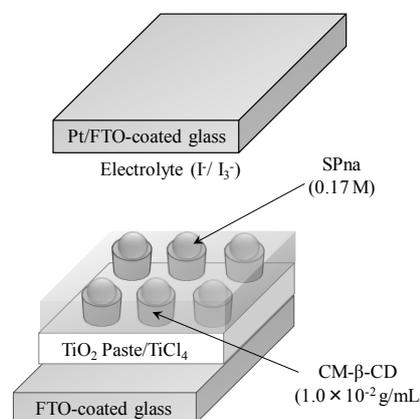


Fig.2 The structures of fabricated devices containing SPna/CM- β -CD.

(富山高専) ○岩崎雄也、安田賢生

緒言

炭素-炭素結合形成反応は医薬品や樹脂の合成において重要であり、工業的によく用いられている。なかでも Michael 付加反応は容易に炭素-炭素結合を形成することができる。この反応において使用する触媒は液体触媒を用いることが一般的だが、液体触媒では反応終了後、生成物を分離・回収する際に多くの廃液が出る、触媒の回収・再利用が困難という欠点がある。そこで固体触媒を用いることにより触媒の分離・回収が容易になり、有害で不要な物質を減らすことができる。本研究では固体塩基触媒を用いて 4-ヘキセン-3-オン (1) とニトロメタン (2) との Michael 付加反応を行うことにより固体触媒を用いた際に Michael 付加反応が進行するか否か、および固体塩基触媒の反応性の検討を行った。

実験

4-ヘキセン-3-オンとニトロメタン 15 mmol、標準物質のアミルベンゼン 2 mmol、および固体塩基触媒 1 mmol を 30 mL ナスフラスコにはかり取り、恒温槽中で攪拌しながら 24 h 反応を行った。反応終了後、触媒をろ別し、ガスクロマトグラフィーにて分析を行った。触媒には市販の MgO、CaO、BaO をそのまま、高温で焼成したもの、あるいはアルカリ土類金属の硝酸塩や塩化物から新たに酸化物を合成したものをを用いた。

結果

市販の固体塩基触媒を用いて実験を行った結果、触媒に BaO、反応温度が 80 °C の場合のみ反応は進行した。各モル比における原料、生成物、副生成物の組成を表 1 に、焼成した CaO 触媒を用いて反応温度を検討した結果を図 1 に示す。表 1 よりニトロメタンの割合が 4-ヘキセン-3-オンの割合より高くなると目的物質が生成し副生成

物が生成しにくくなることが分かった。また図 1 より焼成しないでそのまま用いると 80 °C でも全く反応しなかった CaO が、焼成することにより 30 °C でも反応することが分かる。しかし焼成しても MgO では反応は進行しなかった。

表 1 生成物組成に及ぼす原料比の効果^{a)}

原料比	組成 / %			
	1	2	生成物	副生成物
1:0.1	96.3	2.3	0.4	1.0
1:0.25	93.9	4.7	0.4	1.0
1:0.5	89.4	9.1	0.3	1.2
1:1	81.6	16.3	0.7	1.4
1:2	70.3	27.4	1.7	0.6
1:4	54.1	43.0	2.5	0.4
1:10	33.3	64.1	2.2	0.4

a) BaO : 1 mmol、温度 : 80 °C、反応時間 : 24 h

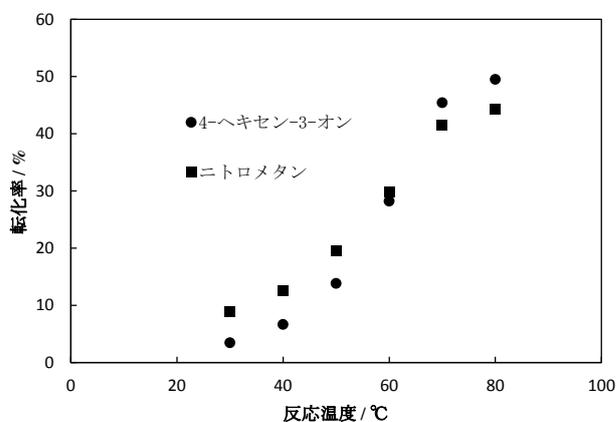
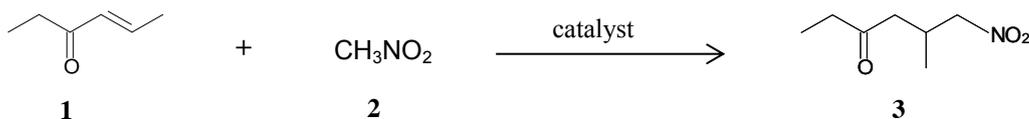


図 1 転化率に及ぼす反応温度の効果
CaO : 1 mmol、原料比 : 1:1
反応時間 : 24 h



Michael Addition Reaction of 4-Hexen-3-one with Nitromethane by Using Solid Base Catalysts

Yuya Iwasaki, Kensei Yasuda

Department of Applied Chemistry and Chemical Engineering, Toyama National Institute of Technology, Toyama 939-8630, Japan

Tel: 076-493-5467, Fax: 076-492-8359, e-mail: kyasuda@nc-toyama.ac.jp

(富山高専) ○村上景子, 安田賢生

【緒言】

モノクロロベンゼン(MCB)はゴムの合成中間体であるクロロニトロベンゼンなどの原料、染料、香料の中間体として、また *p*-ジクロロベンゼン(*p*-DCB)は殺虫剤、防虫剤およびポリフェニレンスルファイドの原料として用いられている。これらはベンゼンを触媒存在下で塩素化することによって得られる。同時に副生成物である σ -ジクロロベンゼン(σ -DCB)、*m*-ジクロロベンゼン(*m*-DCB)、トリクロロベンゼン類なども得られる。しかし副生成物にはあまり用途がない。そこで、これら副生成物を有用性の高いものとするためにトランス塩素化反応に着目した。トランス塩素化反応とは、クロロベンゼン類とベンゼンの間で塩素原子が移動し、ベンゼンが塩素化される反応である。

本研究では、用途が少ない副生成物であるジクロロベンゼンおよびトリクロロベンゼンをトランス塩素化反応により利用価値の高いモノクロロベンゼンに変換することを試みた。その際、担体、原料、触媒量および反応温度を変化させ、最適条件の検討を行った。

【実験】

2M-HCl に溶解した塩化パラジウム(II)と塩化セリウム(III)七水和物を担体に吸着させた後、十分に乾燥させ触媒とした。触媒を二重円筒状反応

管に充填し水素ガス(96 mL / min)と窒素ガス(20 mL / min)を通し 350 °C で 24 時間、触媒の水素還元を行った。その後、窒素ガスの流量を 30 mL/min とし所定の温度に保った反応管にベンゼンとクロロベンゼン類の混合液をマイクロフィダーで供給した。生成ガスは氷冷浴で凝縮させ、原料供給開始後 1 時間毎に採取し、ガスクロマトグラフィーにより組成分析した。

【結果と考察】

担体に活性アルミナおよび活性炭を用いてトランス塩素化反応を行ったところ、担体に活性アルミナを用いた場合では、トランス塩素化反応がほとんど進行しなかったが、活性炭を用いると反応が進行した。

担体に活性炭を用いて、1,2,4-トリクロロベンゼン(1,2,4-TCB)とベンゼンとのトランス塩素化反応を行った結果を Table1 に示す。Table1 からわかるように、PdCl₂ 量が少なくなるにつれてトランス塩素化反応が進行しにくくなり、MCB の生成量が減少した。また、反応温度 250、300、350、400°C で *m*-ジクロロベンゼンとベンゼンのトランス塩素化反応を行った結果、反応温度が上がるほどトランス塩素化反応は進行したが、400°C ではカップリング反応などの副反応が起こりやすくなったため、MCB の生成量は減少した。

Table1 Transchlorination of 1,2,4-TCB with benzene into chlorobenzene ¹⁾

PdCl ₂ / g	Composition of products / %							
	Benzene	MCB	<i>m</i> -DCB	<i>p</i> -DCB	σ -DCB	1,3,5-TCB	1,2,4-TCB	1,2,3-TCB
0.25	57.5	28.3	6.5	4.0	2.7	0.2	0.5	0.1
0.125	66.9	14.4	6.6	4.8	3.4	0.6	2.9	0.3
0.063	68.2	8.4	5.2	4.5	3.4	0.8	8.5	0.5

1) N₂ rate = 30 mL/min ; Temperature = 350 °C ; Feed rate of reactant = 10 mL/h ; Reaction time = 5h

Benzene:1,2,4-TCB=7:2 (molar ratio)

Transchlorination of Chlorobenzenes with Benzene over Palladium Chloride

Keiko Murakami, Kensei Yasuda

Department of Applied Chemistry and Chemical Engineering, Toyama National Institute of Technology, Toyama 939-8630, Japan

Tel: 076-493-5467, Fax: 076-492-8359, e-mail: kyasuda@nc-toyama.ac.jp

F19

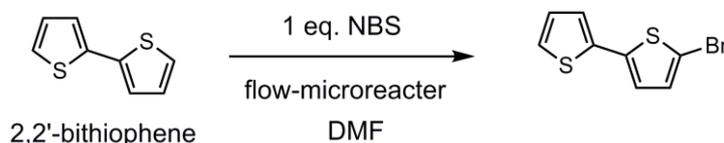
フローマイクロリアクターを用いた 2,2'-ビチオフェンの
モノブロモ化反応

(福井工大・環境情報) ○市川幸歩・鷺見篤徳・重田真希・中山いづみ・
蔵田浩之

複数の芳香環が分子内に存在し、しかもそれらにほとんど相互作用がない場合、そのうちの 1 個のみを官能化させること (モノ官能化反応) は意外と困難である。これは、反応系内にモノ官能化体と原料が共存し、それらの反応試薬に対する反応性が殆ど変わらないためである。しかし有機合成においてモノ官能化反応が求められる機会は多く、反応を選択的かつ効率的に行う方法を開発することは、有機合成化学の進歩に寄与するだけでなく、環境科学の観点からも有用である。

そこで我々はフローマイクロリアクターに注目した。フローマイクロリアクターの特徴としては、①マイクロ流路を用いることにより高速混合が可能、②精密温度制御が可能、③反応条件の厳密な設定が容易、などが挙げられ、有機合成化学の新しい流れをつくる可能性を秘めていると期待されている。モノ官能化反応においてフローマイクロリアクターが有利と考えられる点は、主として上記における①と③である。マイクロ流路内で出会った原料と反応試薬がフラスコ反応では実現できない高速混合によって効率よく反応することによって 2 次反応を抑制するとともに、反応濃度、流速、滞留時間等を厳密にコントロールすることで選択性を向上できることが期待される。

我々はモノ官能化反応としてチオフェン環のブロモ化反応を検討することとした。チオフェン環は *N*-ブロモスクシンイミド (NBS) によって容易にブロモ化され、得られたブロモチオフェン類は鈴木-宮浦反応や菌頭反応などの遷移金属触媒クロスカップリング反応に対して活性で、様々な機能性 π 電子系物質のビルディングブロックとして非常に重要である。本研究では、最も基本的な化合物として 2,2'-ビチオフェンを選び、マイクロフローリアクターを用いて 1 当量の NBS を反応させ、相当するモノブロモ体を選択的に得ることのできる反応条件を探索した (Scheme 1)。本発表では、反応濃度、流速、リアクターの種類、反応温度等を種々検討した結果について報告する。



Scheme 1

Mono-Bromination of 2,2'-Bithiophene Using Flow-Microreactor

Yukiho Ichikawa, Atsunori Sumi, Maki Shigeta, Izumi Nakayama, Hiroyuki Kurata

Department of Environmental and Food Science, Faculty of Environmental and Information Science, Fukui University of Technology, Gakuen 3-6-1, Fukui 911-8505, Japan

e-mail: kurata@fukui-ut.ac.jp

F20

フローマイクロリアクターを用いたトリ(2-チエニル)メタンの
モノブロモ化反応

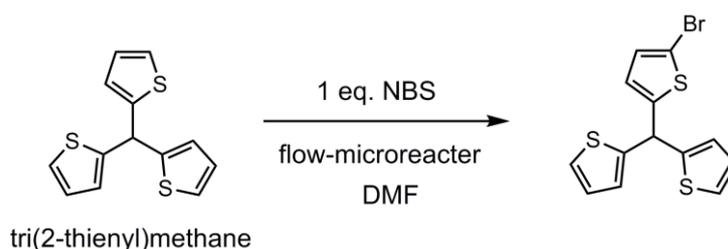
(福井工大・環境情報) ○角南恭平・林 寛智・副田智華・山田真路・
蔵田浩之

代表的な 5 員環複素芳香環であるチオフェンは適度な芳香族性を持ちながらも反応性に富み、ブロモ化反応やリチオ化反応を鍵として多様な誘導体化が可能である。また高い電子授受能力に基づく酸化還元特性ゆえに、チオフェンを含む拡張 π 電子系は機能性有機材料のビルディングブロックとして欠かせないものであり、有機伝導体や有機半導体デバイスに広く応用されている。

ところで、分子内に複数のチオフェンが存在し、それらの間にほとんど相互作用がない場合、そのうちの 1 つのチオフェンのみを官能化させること (モノ官能化反応) は意外と困難である。しかしながら合成上モノ官能化反応が求められる機会は多くあり、モノ官能化を選択的かつ効率的に行うことができれば、合成可能な誘導体の幅が広がるだけでなく、分子に「非対称性」という構造的要素が導入され、新たな物性発現の可能性が期待できる。

そこで我々はフローマイクロリアクターに注目した。フローマイクロリアクターは、微小空間で形成される反応器の中に反応剤がシリンジポンプで送り込まれることによって合成反応が達成される。したがって、1) 単位体積当たりの表面積が大きいために熱交換の効率が高く、温度制御が容易に行える、2) 効率的な高速混合が可能、3) フロー型のため生成物の 2 次反応が抑えられる、といった特徴を有し、従来のフラスコ反応では実現できなかった高効率反応や高選択性反応が報告されている。

本研究ではモノ官能化反応としてチオフェン環のブロモ化反応を選び、トリ(2-チエニル)メタンの選択的なモノブロモ化反応を検討することとした。マイクロフローリアクターを用いて 1 当量の NBS を反応させ、相当するモノブロモ体を選択的に得ることのできる反応条件を探索した (Scheme 1)。本発表では、反応濃度、流速、リアクターの種類、反応温度等を種々検討した結果について報告する。



Scheme 1

Mono-Bromination of Tri(2-thienyl)methane Using Flow-Microreactor

Kyohei Sunami, Hiroto Hayashi, Chika Soeda, Masamichi Yamada, Hiroyuki Kurata

Department of Environmental and Food Science, Faculty of Environmental and Information Science, Fukui University of Technology, Gakuen 3-6-1, Fukui 911-8505, Japan

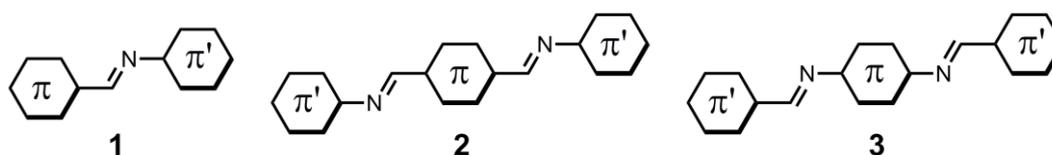
e-mail: kurata@fukui-ut.ac.jp

F21

アントラセンおよびナフタレンを有する新規 Schiff 塩基型 π 電子系の合成と構造

(福井工大環境情報) ○村端 奨・吉江いづみ・上田 亮・辰巳浩規・
蔵田浩之

固体発光性有機 π 電子系物質は、有機 EL をはじめとした様々な機能性材料として注目されており、新規な発光性有機分子の開発が望まれている。分子が固体状態で発光するためには様々な要因が考えられるが、まず、アントラセンやナフタレンなどの剛直な π 電子系は必要不可欠である。さらにそれら π 電子系が結晶内でどのように配置するかが重要な要素となる。そこで我々は分子内で 2 つ以上の π 電子系をイミン結合で結合させた Schiff 塩基構造に着目した。Schiff 塩基構造はアルデヒドとアミンを加熱混合するだけで容易に合成できるので多種多様な誘導体の合成できるとともに、2 つの π 電子系が共役鎖で結ばれるので π 電子系同士の相互作用も可能である。また、適当な置換基を導入することにより π 電子系の分子内あるいは分子間の結晶中での相互作用を制御することが期待でき、発光性有機固体の 1 つのモチーフとなりうる可能性がある。今回、下の **1-3** のようなタイプの Schiff 塩基を合成し、その構造、物性を調べた。



化合物 **1-3** はいずれも脱水エタノール中、各種アリールアルデヒド類とアニリン誘導体との反応により比較的良好な収率で合成できた。化合物 **1** のうち、**1a** (π = 9-anthryl, π' = phenyl), **1b** (π = 9-anthryl, π' = 4-bromophenyl), **1c** (π = 9-anthryl, π' = 2-biphenyl) の 3 種のアントラセン誘導体について結晶構造を明らかにし (Figure 1), 置換基のわずかな違いによって結晶構造を制御できる可能性が示唆された。本発表では、合成の詳細ならびに各種スペクトルの測定結果、結晶構造の詳細について述べる予定である。

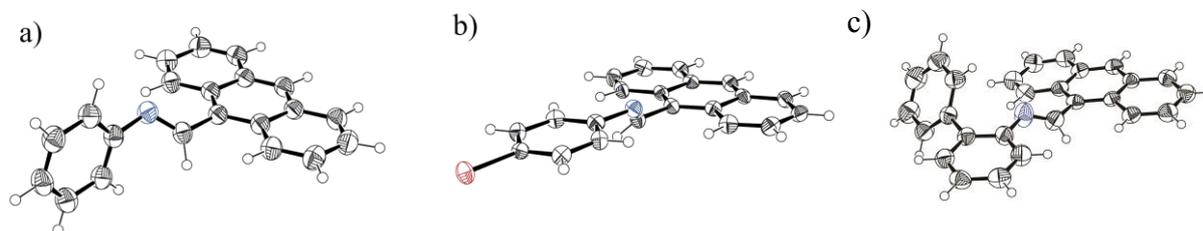


Figure 1. Molecular structures of a) **1a**, b) **1b** and c) **1c**.

Synthesis and Structure of Novel Schiff-base Type π -Electron Systems

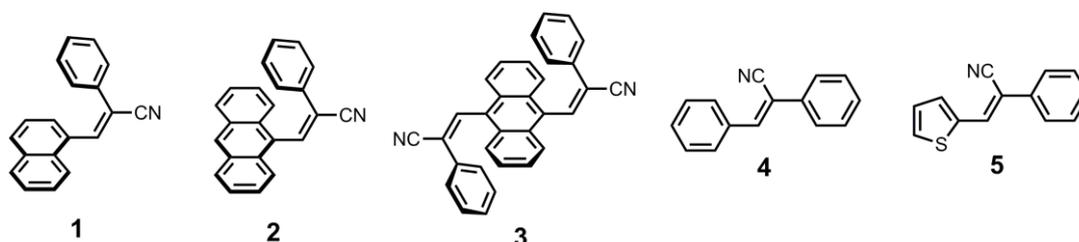
Sho Murahashi, Izumi Yoshie, Ryo Ueda, Hiroki Tatsumi, Hiroyuki Kurata

Department of Environmental and Food Science, Faculty of Environmental and Information Science, Fukui University of Technology, Gakuen 3-6-1, Fukui 911-8505, Japan

e-mail: kurata@fukui-ut.ac.jp

(福井工大環境情報) ○十河康平・蔵田浩之

一般に、発光性有機化合物は溶液中では発光するが、固体になると消光するものが多い。しかしながら近年、逆に固体状態でのみ発光する化合物が発見されている。この現象は分子の会合によって発現することから、Aggregation-Induced-Emission (AIE) と呼ばれ、有機ルミネッセンス化学の観点から注目を集めている。AIE を示す化合物の構造的特徴の一つにシアノスチルベン構造があり、様々な誘導体に関して固体発光特性が報告されているが、ナフタレンやアントラセンなどの縮環芳香環を有する化合物の研究例は意外にも少ない。今回、下に示す 3 種のシアノスチルベン誘導体 **1-3** を合成し、その構造、固体発光特性を調べた。



化合物 **1-3** は対応するアルデヒドとフェニルアセトニトリルとの脱水縮合反応によって良好な収率で得られた。**3** は新規化合物である。比較のため **4** および **5** を合成したが、**4**、**5** では 2 つのアリール基はトランス配置をとっているのに対し、**2** は上に示すようにシス配置をとっていることが X 線結晶構造解析より明らかとなった。**1**、**3** についても結晶構造は得られていないが、**2** と同様にシス配置をとっていることが NMR スペクトルより推測された。**1-3** はいずれも比較的強い固体発光性を示し、**1** は青白色、**2** および **3** は黄色に発光した。一方 **5** は全く発光しなかった。

化合物 **2** の結晶構造を Figure 1 に示す。結晶格子内に独立な 2 分子を有し、アントラセン環が少しずつスタッキングしている。結晶中では、アントラセン環のずれた π - π スタッキングに加えて CH- π 相互作用が見られ、いわゆる「*J*-aggregation」の様式をとっていることがわかった。

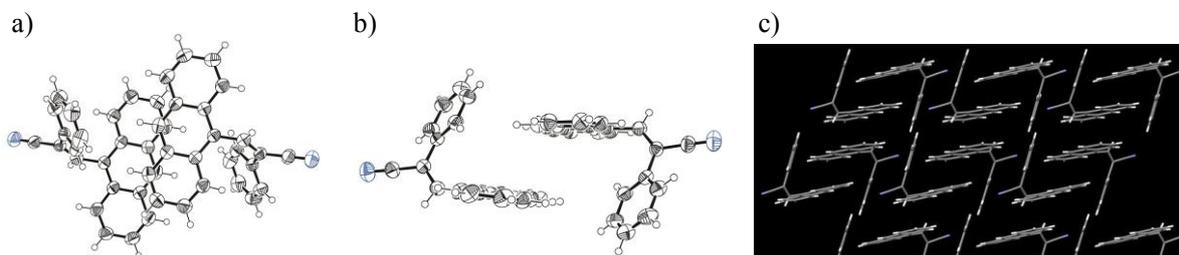


Figure 1. Crystal structure of **2** a) top view, b) side view, c) crystal packing along *a*-axis

Synthesis and Structure of Novel π -Electron Systems Having Cyanostilbene Structure

Kohei Tokawa, Hiroyuki Kurata

Department of Environmental and Food Science, Faculty of Environmental and Information Science, Fukui University of Technology, Gakuen 3-6-1, Fukui 911-8505, Japan

e-mail: kurata@fukui-ut.ac.jp

(金沢大院・自然科学) ○高山奈菜, 前多 肇, 千木昌人

【序】希薄溶液中、脱気した条件で強い蛍光を発する分子でも、高濃度溶液中や固体状態、空気飽和条件下においては一般に蛍光強度は著しく減少する。それは、近傍に存在する他分子へのエネルギー移動、再吸収、酸素およびエキシマー発光による消光過程により、励起一重項エネルギーが失活するためである。本研究では、高濃度溶液または固体状態においてもよく光る蛍光材料の開発を目指し、ピレンをコアとした dendrimer 分子の合成と、その吸収・蛍光特性を調査した。

【実験・結果・考察】ピレン(1)の1,3,6,8位を臭素化した後、別途合成した dendron との菌頭反応を行い、ピレンをコアとする dendrimer 分子 G1-G3-F を合成した(Figure 1)。これらの dendrimer 分子の、固体状態での蛍光強度を測定したところ、dendron が嵩高くなるにつれて蛍光強度が増大した(Figure 2)。また、酸素およびエキシマー発光による消光過程を抑制できることが分かった(Figure 3)。固体状態における色は、ピレン間距離に応じて赤色から黄色へと変化する。これは、dendron による立体障害の効果と、蛍光寿命が短くなっている効果が考えられる。分子軌道計算を行ったところ、dendrimer 分子の HOMO および LUMO の軌道は、テトラキス(アリールエチニル)ピレン部分に局在化していることが分かった。また、固体の色は dendron の大きさに応じて赤色から黄色へと変化した。これは、置換基が嵩高くなるにつれて、固体状態におけるピレン間距離が伸び、マルチマーの吸収が抑制されたためであると考えられる。

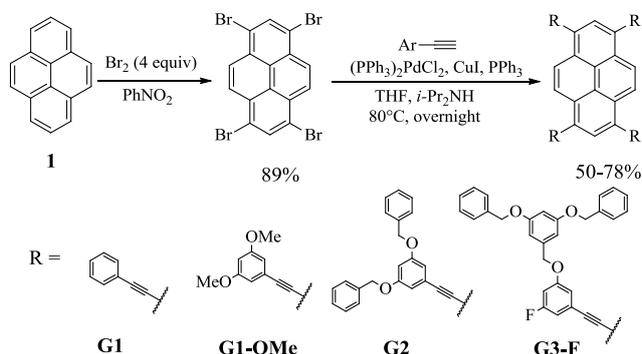


Figure 1. Synthesis of dendrimers G1-G3-F.

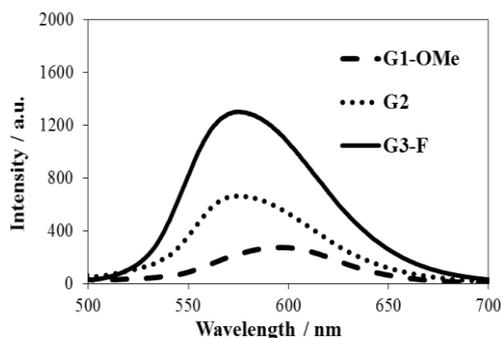
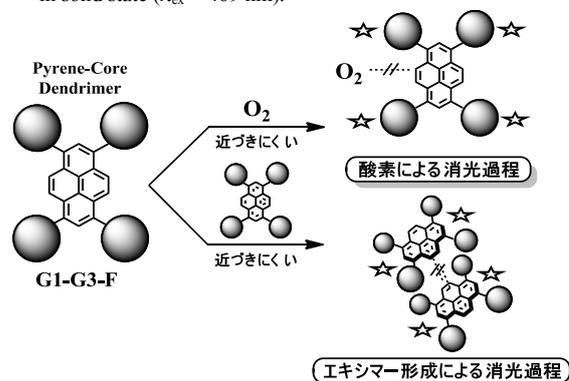
Figure 2. Fluorescence spectra of G1-OMe, G2, and G3-F in solid state ($\lambda_{ex} = 469$ nm).

Figure 3. Fluorescence quenching process of pyrene by dioxygen and excimer formation.

Synthesis and Fluorescence Properties of Pyrene-core Dendrimer Molecules

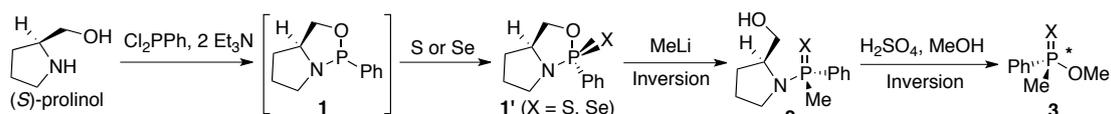
Nana Takayama, Hajime Maeda, Masahito Segi

Department of Graduate School of Natural Science and Technology Material Chemistry, University of Kanazawa, Kanazawa 920-1192, Japan

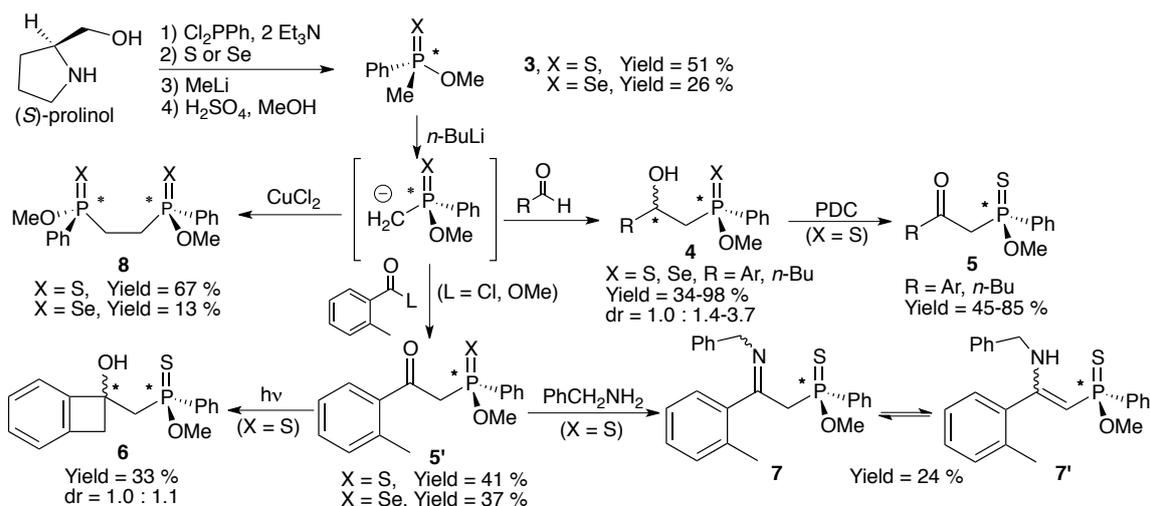
Tel: 076-264-6290 Fax: 076-234-4800, e-mail: maeda-h@se.kanazawa-u.ac.jp

(金沢大院・自然科学) ○小山健司, 前多 肇, 千木昌人

【目的】 近年、遷移金属触媒を用いた不斉反応が活発に行われ、様々な元素を含むキラル配位子の開発が注目されているが、キラルなリン中心を持ち、さらにセレンや硫黄などのカルコゲン元素を含むキラル配位子に関する報告例は極めて少ない。そこで、当研究室ではこれまでに (*S*)-プロリノールを不斉源に用いて不斉リン化合物 **3** の合成を報告しており、本研究ではこの化合物 **3** のさらなる分子変換により、P=S や P=Se 基を含む種々のキラル二座配位子の合成を目指した。



【結果・考察】 (*S*)-プロリノールをトリエチルアミン存在下、ジクロロフェニルホスフィンと反応させて生成する 3 価のリン原子をもつビスシクロ環 **1** に硫黄またはセレンの単体を加えると 90 % 以上のジアステレオ選択性で **1'** を得た。次に MeLi を反応させると、立体配置反転を伴い P-O 開裂が起こり、メチル基が導入された **2** を得た。さらに硫酸を加え酸性条件下でメタノール溶媒中、加アルコール分解を行うと、立体配置反転した **3** を得た。この **3** の Me 基の水素を *n*-BuLi を用いて脱プロトン化し、生成したカルボアニオンと種々のアルデヒドを反応させることで、ヒドロキシ基を有するキラル二座配位子 **4** がジアステレオ選択的に良好な収率で得られた。さらに X=S のとき、**4** に対し PDC を用いて酸化することでケトン誘導体 **5** へ変換した。また、**3** のカルボアニオンとベンゾイル化合物との反応により、アルコール **4** を経由することなく *o*-メチルベンゾイル基をもつ **5'** が得られた。この **5'** (X=S) に対し光照射を行うと、光環化したと考えられるベンゾシクロブテノール誘導体 **6** が得られた一方、ベンジルアミンとの反応ではイミノ化した **7** が得られ、エナミン **7'** との互変異性が NMR 測定により観測された。さらに、**3** のカルボアニオンに塩化銅を添加するとホモカップリング生成物 **8** が得られた。



Synthesis of Chiral Bidentate Ligands Containing P=Se or P=S Group

Kenji Koyama, Hajime Maeda, Masahito Segi

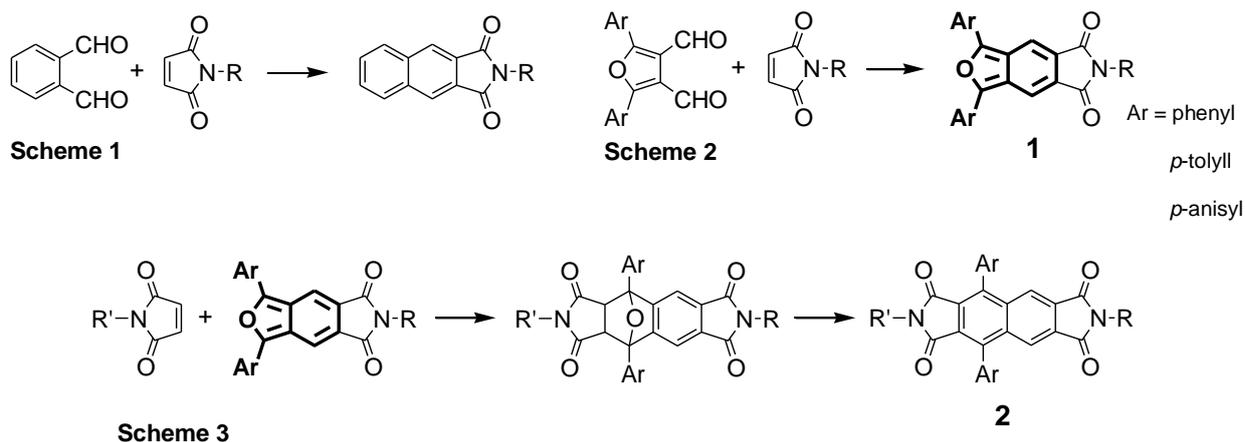
Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University, Kanazawa 920-1192, Japan

Tel: 076-234-4787, Fax: 076-234-4800, e-mail: segi@se.kanazawa-u.ac.jp

F25

N-置換-1,3-ジアリールイソベンゾフラン-5,6-ジカルボキシイミドの合成とナフタレン-2,3:6,7-ジイミド類への誘導(信州大院・理工¹, 富山大院・理工²) ○下笹春輝¹, 小林直生¹, 小田晃規¹, 宮武滝太²

[緒言] 1,3-ジアリールイソベンゾフラン類は、その物性、反応性から広く研究されている化合物群である。我々はこの骨格にイミドを導入することによる物性、反応性の変化に興味を持ち、以前我々が開発したイミド合成反応 (Scheme 1¹⁾)を用い、1,3-ジアリールイソベンゾフラン-5,6-ジカルボキシイミド **1** の合成を試みた (Scheme 2)。また、合成したイミドを用いて Diels-Alder 反応・脱水反応を経るナフタレン-2,3:6,7-ジイミド類 **2** の合成も試みた。



[結果] 2,5-ジアリールフラン-3,4-ジアルデヒド類から目的の **1** を中～良好な収率で得ることができた。また、**1** はマレイミドとの Diels-Alder 反応におけるジエンとして良い反応性を示し、ほぼ当量的に環状エーテル付加体へと変換できた。得られた環状エーテル付加体を、フルオロスルホン酸で処理することで、効率的に脱水反応が進行し **2** (Ar = Phenyl, R = Me, R' = Cyclohexyl) を得られることがわかった。しかしながら、フルオロスルホン酸による脱水では用いることのできる基質に制限があることが示唆され、汎用的な方法としてトリフルオロメタンスルホン酸で処理することにより、様々な置換基を持つ **2** を 71～87%の収率で得られることを見出した。1, 2 の光物理的性質についても併せて報告する。

1) *Modern Chem.*, 2014, 2(4), 29-35Synthesis of *N*-substituted 1,3-diarylisobenzofuran-5,6-dicarboximide and its transformation into naphthalene-2,3:6,7-diimides

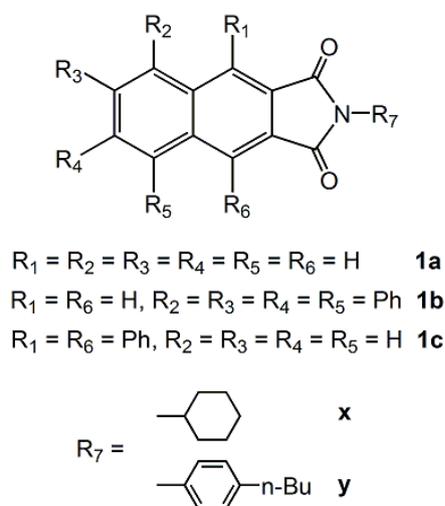
Shimosasa Haruki, Kobayashi Naoki, Oda Mitsunori, Miyatake Ryuta

Interdisciplinary Graduate School of Science and Technology, Shinshu University, Asahi 3-1-1, Matsumoto, Nagano, 390-8621; Graduate School of Science and Engineering, University of Toyama, Gofuku 3190, Toyama, 930-8555,

Tel&Fax : 0263-37-3343, e-mail: mitsuoda@shinshu-u.ac.jp

(信州大院・理工¹, 富山大院・理工²) ○小林直生¹, 柳澤達也¹,
小田晃規¹, 宮武滝太²

【緒言】ナフタレン-2,3-ジカルボキシイミドは蛍光を持ち、興味深いことに窒素上置換基がフェニル基のものは二重蛍光を示すことが知られている。例えば、シクロヘキシル体 **1ax** では 384nm に蛍光ピークを示すが、4-ブチルフェニル体 **1ay** では 382nm 以外に 501nm にも蛍光ピークを示す (Figure 1)。このような性質から白色有機発光ダイオードや DNA 蛍光プローブへの応用に興味もたれている。今回、我々はナフタレン骨格上にフェニル基を導入した化合物の物性、特に蛍光特性の変化に興味を持ち、ナフタレン骨格にフェニル基を導入したフェニル置換ナフタレン-2,3-ジカルボキシイミド **1b** 及び **1c** を合成 (Scheme 1) し、蛍光挙動を **1a** と比較したので以下に報告する。



Scheme 1

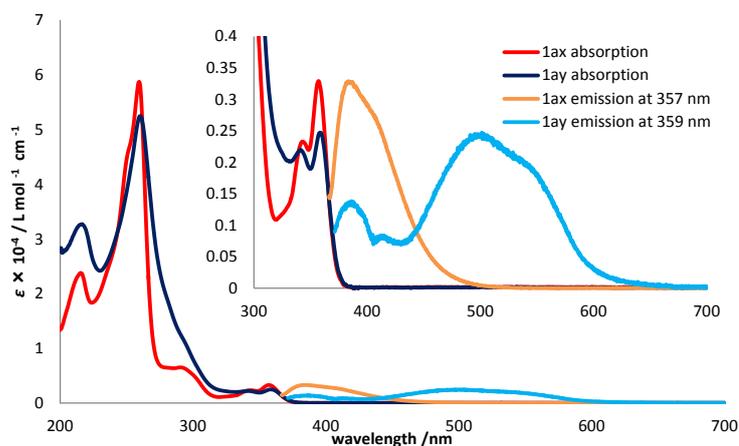


Figure 1

1ax 及び **1ay** のメタノール中の吸収・発光スペクトル

【結果】既に報告した方法¹⁾を用いて、テトラフェニル-*o*-フタルアルデヒド水和体と *N*-置換マレイミドとの一段階縮合によって 5,6,7,8-テトラフェニル体 **1b** を得た。また、1,3-ジフェニルイソベンゾフランと *N*-置換マレイミドの Diels-Alder 反応、続く脱水の二段階反応により 1,4-ジフェニル体 **1c** を合成した。ジフェニル体 **1c** の蛍光は **1a** に比べて幅広のスペクトルを与え、**1cy** では **1ay** と同様に二重蛍光を示したのに対して、テトラフェニル体 **1by** は二重蛍光を示さなかった。

1) M. Oda et al., *Modern Chem.*, 2014, 2(4), 29-35

Synthesis and fluorescence property of phenyl substituted 2,3-naphthalimides

Naoki Kobayashi, Tatsuya Yanagisawa, Mitsunori Oda, Ryuta Miyatake

Interdisciplinary Graduate School of Science and Technology, Shinshu University, Asahi 3-1-1, Matsumoto, Nagano, 390-8621 Japan, Graduate School of Science and Engineering, University of Toyama, Gofuku 3190, Toyama, 930-8555, Tel&Fax: 0263-37-3343, e-mail: mitsuoda@shinshu-u.ac.jp

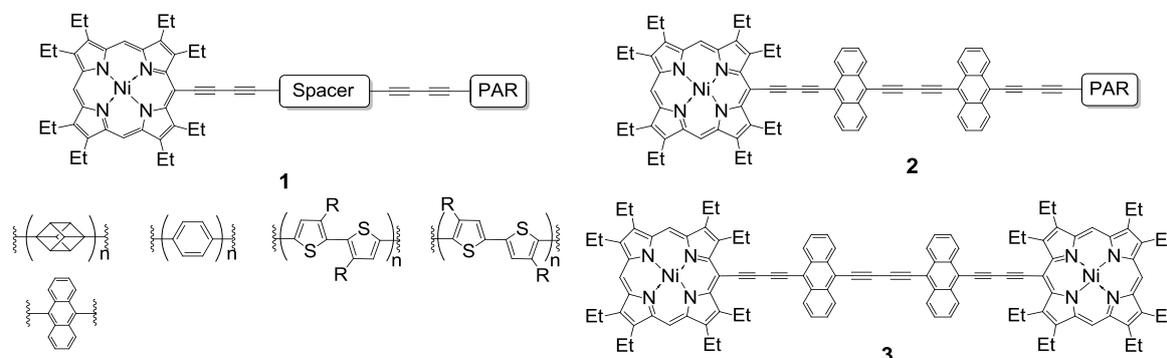
F27

アントラセンを2つ含む拡張π電子系ポルフィリン誘導体の合成研究

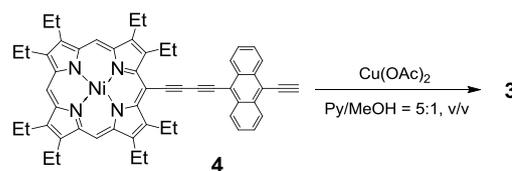
(富山大・理¹, 富山大院・生命融合², 富山大院・理工³)

○高橋信智¹, 建部秀斗², 吉野惇郎³, 林直人³, 樋口弘行^{2,3}

【諸言】当研究室では、オクタエチルポルフィリンと種々のプロトン受容成分 (PAR) をスペーサーを介してジアセチレン結合で連結した拡張π電子系誘導体 **1** について、分子構造と電子物性の関係を検討してきた¹⁻³⁾。この系統的な研究の一環として、π共役系を一層拡張することを検討した結果、2つのアントラセンを連結導入したスペーサー誘導体 **2** が、酸応答前後のスペクトルにより大きな変化をもたらす拡張π電子系として期待される。今回は、**2**の比較化合物である誘導体 **3** を設計・合成し、スペーサー部の分子構造の違いによる物性の違いを検討することとした。



【結果】誘導体 **3** は、ポルフィリン-アントラセン連結体の末端アセチレン体 **4** 同士の Eglinton カップリングにより合成した。誘導体 **3** は、高い結晶性を示す難溶分子であり、¹H NMR, MS, IR 及び UV-vis スペクトルにより構造を決定した。その結果、対称性の高い分子構造であることをよく反映するスペクトルが得られた。また、ポルフィリン特有の電子構造が著しく変形しており、スペーサーがアントラセン1個の対応する誘導体と比べて、Soret 吸収帯はより大きく分裂し、Q 吸収帯が一層強度を増すことが明らかになった。本講演では、その詳細について述べる。



【参考文献】1) *Tetrahedron Lett.* **2006**, 47, 5585-5589. 2) *Chem. Lett.* **2011**, 40, 944-946. 3) *Heterocycles* **2008**, 76, 353-380.

Synthetic study on the extended π-electronic conjugation system of porphyrin derivative including two anthracene rings

Nobutomo Takahashi¹, Hideto Kempe², Junro Yoshino³, Naoto Hayashi³, Hiroyuki Higuchi^{2,3}

¹Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Toyama; ²Graduate School of Innovative Life Science, University of Toyama; ³Graduate School of Science and Engineering, University of Toyama, Toyama, Toyama 930-8555, Japan

Tel: 076-445-6616, Fax: 076-445-6616, e-mail: higuchi@sci.u-toyama.ac.jp

(金沢大院・自然科学) ○林 知宏, 松田 航, 本田光典, 国本浩喜, 千木昌人

【目的】ポリチオフェンは軽量かつ大気中で安定であるといった特徴をもつ導電性ポリマーとして知られており、有機薄膜太陽電池、発光ダイオードといった有機材料への応用が期待されている。しかし、有機溶媒への溶解性が低いという欠点があり、*n*-ヘキシル基等の置換基

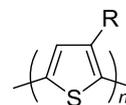


Fig. 1 Substituted polythiophene.

の導入により問題の解決が図られている(Fig. 1)。本研究ではシリル基が持つ立体的、電気的特性を利用してポリチオフェンの性能を向上させること、およびフルオラス溶媒への溶解性を付与することを目的として、シリル基およびパーフルオロアルキル基をもつチオフェン類の合成を検討した。

【実験・結果・考察】3-ブロモチオフェン **1** を出発原料とし、シリル基をもつチオフェン類 **2** の合成を検討した。結果の一部を Table 1 に示す。**1** を *n*-BuLi で処理してリチオ化した後にハロゲン化シランを反応させ、シリル基が直接結合したチオフェン類を得た(Entries 1 and 2)。また、ケイ素原子上にパーフルオロアルキル基を 1-3 個もつハロゲン化シランを用いた場合、対応するチオフェン類が良好な収率で得られた(Entries 3-5)。次に、パーフルオロアルキル基が直接チオフェン環に結合した化合物 **4** の合成を検討した(Scheme 1)。**1** をリチオ化した後にトリイソプロピルボレートと反応させ、チエニルボロン酸 **3** に変換した。引き続きパラジウム触媒存在下、ヨウ化パーフルオロアルキルを用いて鈴木・宮浦カップリングを行い、対応するチオフェン類 **4** を中程度の収率で得た。種々の有機溶媒とフルオラス溶媒としてパーフルオロヘキサン(FC-72)を用い、**2** や **4** の分配係数を求めたところ、パーフルオロアルキル基を複数含む **2d**, **2e** が高いフルオラス性を示した。また、**2b**, **2c**, **2d** の電解重合により得られたポリチオフェン類は、良好な蓄電デバイスとしての性能を持つことが明らかとなった。

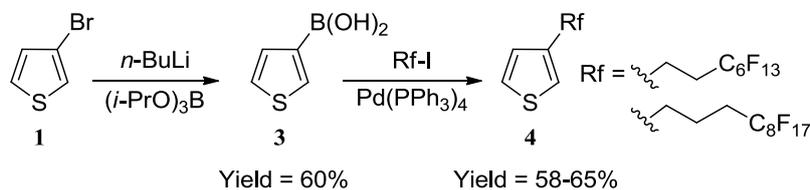
Table 1. Synthesis of 3-silyl substituted thiophenes

Entry	Si	2	Yield ^{a)} (%)
1	SiMe ₂ C ₈ H ₁₇	2a	91
2	SiMe ₂ Ph	2b	84
3	SiMe ₂ Rf	2c	93
4	SiMeRf ₂	2d	84
5	SiRf ₃	2e	84

^{a)} Isolated yield.

種々の有機溶媒とフルオラス溶媒としてパーフルオロヘキサン(FC-72)を用い、**2** や **4** の分配係数を求めたところ、パーフルオロアルキル基を複数含む **2d**, **2e** が高いフルオラス性を示した。また、**2b**, **2c**, **2d** の電解重合により得られたポリチオフェン類は、良好な蓄電デバイスとしての性能を持つことが明らかとなった。

種々の有機溶媒とフルオラス溶媒としてパーフルオロヘキサン(FC-72)を用い、**2** や **4** の分配係数を求めたところ、パーフルオロアルキル基を複数含む **2d**, **2e** が高いフルオラス性を示した。また、**2b**, **2c**, **2d** の電解重合により得られたポリチオフェン類は、良好な蓄電デバイスとしての性能を持つことが明らかとなった。



Scheme 1. Synthesis of 3-perfluoroalkylthiophenes.

Synthesis and application of thiophenes possessing perfluoroalkylsilyl groups

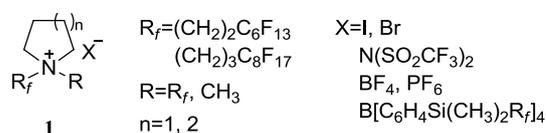
Tomohiro Hayashi, Wataru Matsuda, Mitsunori Honda, Ko-Ki Kunimoto, Masahito Segi

Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University, Kakuma-machi, Kanazawa, Ishikawa 920-1192, Japan

Tel: 076-234-4789, Fax: 076-234-4800, e-mail: honda@se.kanazawa-u.ac.jp

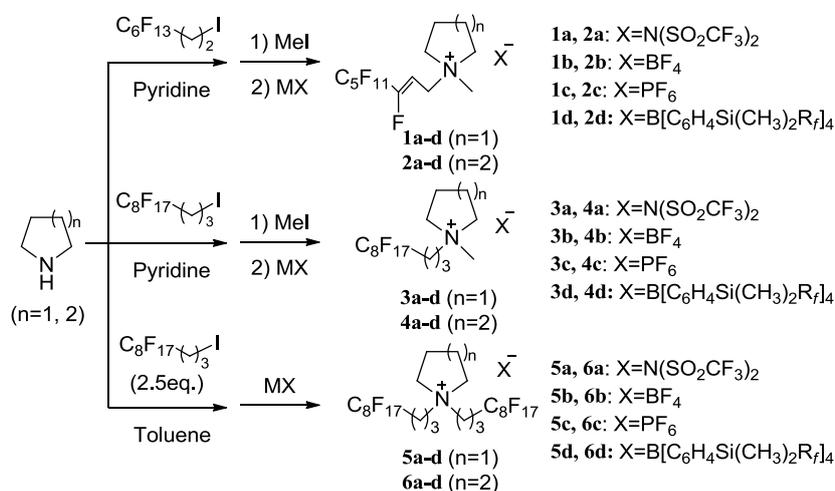
(金沢大院・自然科学) ○岩本貴大, 大野木卓, 芦澤昂平, 本田光典, 国本浩喜

1. 近年、グリーンケミストリーの観点から環境への負荷が少ない反応プロセスの研究が盛んに行われており、有機溶媒を用いずにイオン液体やフルオラス溶媒などのグリーン媒体を用いた反応に関心が寄せられている。イオン液体を媒体として用いた反応では、溶質がイオンのみに溶媒和され、通常有機溶媒を用いた場合とは全く異なった環境下で反応が進行するため、従来にない反応性を示すことが期待される。一方、フルオラス溶媒は水とも有機溶媒とも混ざらずにフルオラス相を形成するが、用いる有機溶媒の種類によっては、加熱により均一相を形成する独特の性質をもっていることから、新しい反応場の形成や精製法の簡略化を可能としている。本研究では、両者の性質をもつ新規材料としてフルオラス性を有するイオン液体の創製を目的とし、陽イオンおよび陰イオンにパーフルオロアルキル基を導入した塩の合成を検討した(Scheme 1)。



Scheme 1. Our target compounds.

2, 3. ピロリジン($n=1$)またはピペリジン($n=2$)にピリジン溶液中、トリデカフルオロヨードオクタンを反応させた場合、フッ化水素の脱離により、オレフィン部を有するパーフルオロアルケニル基が導入された。続くメチル基導入とアニオン交換を行い対応する塩 **1a-1d** 及び **2a-2d** を得た(Scheme 2)。一方、フルオロアルキル基とヨウ素の間にメチレン基が3つ存在するヘプタデカフルオロヨードデカンを用いたところ、脱離反応は進行せずパーフルオロアルキル基の導入に成功した。続くメチル基導入とアニオン交換によって対応する塩 **3a-3d** 及び **4a-4d** を得た。また、過剰量のヘプタデカフルオロヨードウンデカン(2.5当量)を反応させると、パーフルオロアルキル基を2つ有する塩が得られ、続くアニオン交換によって



Scheme 2. Synthesis of fluorinated ionic liquid.

対応する塩 **5a-5d** 及び **6a-6d** を得た。塩 **1d-6d** は、いずれも常温常圧で液体であることに加え、親フルオロカーボン性を有しており、フルオラスなイオン液体の合成に成功した。

Novel Synthesis of Fluorous Ionic Liquids

Takahiro Iwamoto, Taku Ohnogi, Kouhei Ashizawa, Mitsunori Honda, Ko-Ki Kunimoto

Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University, Kakuma-machi, Kanazawa, Ishikawa 920-1192, Japan

Tel: 076-234-4789, Fax: 076-234-4800, e-mail: honda@se.kanazawa-u.ac.jp

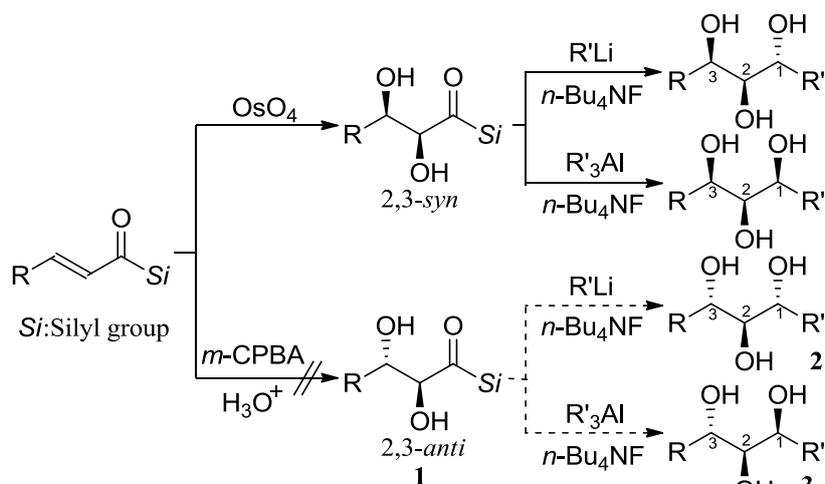
F30

anti-ジヒドロキシアシルシランを用いた 1,2,3-トリオール誘導体の立体選択的合成

(金沢大院・自然科学) ○鷲見茂樹, 沼田 翔, 本田光典, 国本浩喜, 千木昌人

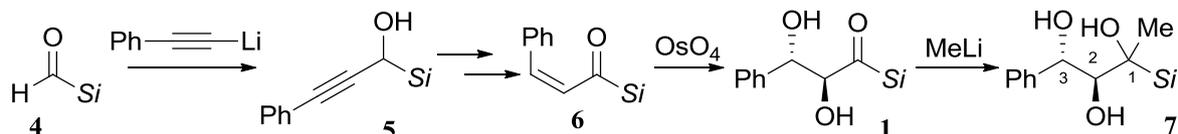
1. 当研究室ではこれまでに、 α,β -不飽和アシルシランを出発原料とし、ヒドロキシ基を持つ不斉中心が3つ連続した1,2,3-トリオール誘導体の合成を検討しており、生成し得る四つのジアステレオマーのうち2位、3位炭素間の相対立体配置が *syn* である二つの異性体を高立体選択的に作り分け

できることを見出している (Scheme 1)。しかし、2,3-*anti* ジヒドロキシアシルシラン (1) の選択的な合成が上手く進行せず、残り二つのジアステレオマー 2, 3 の合成には至っていない。そこで本研究では *Z* 体の α,β -不飽和アシルシランを合成した後、オスmium酸化により 1 を合成し、これを用いて 2, 3 の合成を検討した。



Scheme 1. Synthesis of 1,2,3-triol derivatives from α,β -unsaturated acylsilane.

2, 3. ホルミルシラン(4)にフェニルエチニルリチウムを反応させプロパルギルシリルメタノール(5)を収率 66%で合成した(Scheme 2)。5 をトリブチルスタナンを用いてヒドロスタニル化し *E* 体のビニルスタナンを合成し、引き続き酢酸を用いて加水分解して *Z* 体の幾何配置を持つ 1-シリル-2-プロペノールを収率 12%で得た。これを Swern 酸化して *Z* 体のアシルシラン(6)を収率 60%で合成した。得られた 6 のオレフィン部を四酸化オスmiumで酸化し、目的とする 1 を収率 84%で得た。メチルリチウムを用いて 1 への求核反応を行ったところ 1,2,3-トリオール誘導体(7)が低収率ながら単一のジアステレオマーとして得られた。この生成物の立体化学について現在調査中であり明らかとなっていない。また、 α,β -不飽和アルデヒドを出発原料とした 1 の合成法開発についても検討したので合わせて報告する。



Scheme 2. Synthesis of 1,2,3-triol derivatives.

Stereoselective Synthesis of 1,2,3-Triol Derivatives from 2,3-*anti*-Dihydroxyacylsilanes

Shigeki Sumi, Sho Numada, Mitsunori Honda, Ko-Ki Kunimoto, Masahito Segi

Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University, Kakuma-machi, Kanazawa, Ishikawa 920-1192, Japan

Tel: 076-234-4789, Fax: 076-234-4800, e-mail:honda@se.kanazawa-u.ac.jp

(福井工大・工¹, 福井工大院・工²) ○塚本莉子¹, 竹下達哉², 梅田孝男¹, 原道寛*^{1,2}

【緒言】有機系太陽電池の中でも色素増感太陽電池(DSSC)は意匠性の付与や低コストなどを特徴としており、近年ではフィルム支持体を用いたフレキシブルデバイスの製造などが行われている。我々はこれまで、石油由来(ポリエチレンナフタレート)のフィルムやシクロデキストリンを用いた DSSC 作製を検討してきた^{1,2)}。しかし、石油由来のフィルムは資源の枯渇や CO₂ など環境負荷へのリスクの原因となる。そこで、本研究では、カーボンニュートラルを意識し、植物性由来のフィルムを用いた白金(Pt)電極作製および光電変換特性の測定を検討した。

【実験】農業用シートを Pt ターゲットホルダーに貼り付け、Pt のスパッタリングを行った。最適な条件を決定するために今回、スパッタリングの時間を 5 min = 1 set として、1 set, 2 set, 3 set で作製した。ガラス基盤に Pt 付き農業用シートを接着し、Pt 電極とした。光電極は、FTO ガラス基盤上に二酸化チタン(TiO₂)をスキージー法で塗布し、450°C、30 min 焼成することで作製した。その後、エタノールを溶媒とする *cis*-Bis(isothiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato) ruthenium(II): N3 色素に光電極を 24 h 浸漬することで N3 を TiO₂ に化学吸着させた。Pt 電極と光電極をサンドイッチ構造として組み上げ、ヨウ素電解液を注入することで DSSC を作製した。ここで、照射光源としてキセノンランプ(AM1.5 G, 100 mW cm⁻²)を用いて、電流(*I*)–電圧(*V*)曲線を観測した。得られた *I*–*V* 曲線より短絡電流密度(*I*_{sc})、開放端電圧(*V*_{oc})、曲線因子(FF)、変換効率(η)を算出し、異なるスパッタリング時間によって作製した Pt 電極の評価を行った。

【結果・考察】陽極の材料に農業用シートを用いて、スパッタリングで、Pt 電極を作製した (Fig.1)。その電極を用いて DSSC を作製した結果、光電変換が観測された。このスパッタリング時間 1 set, 2 set, 3 set で作製した得られた η はそれぞれ 0.92%, 1.36%, 0.90%と算出された。また、Pt 膜厚は約 40, 100, 200 nm と得られた。Pt 膜厚の増加(40 nm→100 nm)によって、*I*_{sc} および FF はそれぞれ、0.73 mA cm⁻² から 3.1 mA cm⁻²、0.51 から 0.67 に増大した。これは、シート抵抗の減少に起因していると考えられる。しかし、3 set で作製した Pt 電極を用いて得られた光電変換特性は膜厚に依存していないことが確認された。これは、長時間のスパッタリングによる農業用シートの劣化に起因していると考えられる。この結果から、スパッタリング時間 2 set で作製した Pt 電極(膜厚=約 100 nm)が最適な作製条件であることを見出した。よって、バイオマスフィルム材料を用いた DSSC で光電変換が起こることを示唆した。



Fig.1 Fabricated counter electrode by using biomass film.

【参考文献】 1) M. Hara, T. Takeshita, T. Umeda, N. Oonishi, *Memoirs of Fukui Univ. of Tech.*, **2014**, *44*, 215-222.
2) T. Takeshita, M. Hara, *International Journal of Photoenergy*, **2015**, *2015*, Article ID 786246.

Fabrication and Characterization of Dye-sensitized Solar Cell by using biomass film material.

Mariko Tsukamoto¹, Tatsuya Takeshita², Takao Umeda¹, Michihiro Hara*^{1,2}

Faculty of Environmental and Information Sciences, Fukui University of Technology¹

Graduate: Department of Applied Science and Engineering, Fukui University of Technology²

Fukui University of Technology, Gakuen 3-6-1, Fukui, 910-8505, Japan

Tel: 0776-29-2446, Fax: 0776-29-2446, e-mail: hara@fukui-ut.ac.jp

(福井工大・工¹,福井工大院・工²)○福嶋悠人¹,竹下達哉²,梅田孝男¹,原道寛^{*1,2}

【緒言】比較的安価で作製することが可能な有機系太陽電池として色素増感太陽電池(DSSC)が知られている。無機太陽電池と異なる発電メカニズム(色素の光励起とヨウ素レドックスによる電子サイクル)を持つDSSCは10%以上の光電変換効率が報告されており、加えて意匠性やフレキシビリティの付与が可能なことから注目を集めている^{1,2}。色素はカルボキシ基のようなアンカーと酸化チタン(TiO₂)との間でエステル結合を形成する。すなわち、増感剤として機能する色素はアンカーが必要となる。そこで本研究では、①ポリエチレンナフタレート(PEN)フィルムを用いたフレキシブル型DSSCの作製、②シクロデキストリン(CD)の包接効果に着目したCD付きDSSCへのアンカーを持たない色素の応用を検討した。また、作製したDSSCの光電変換特性の評価を行った。

【実験】TiO₂ペーストをスキージー法によってITO-PENフィルムに担持し、150°Cで1h焼成することで光電極を作製した。その後、N3色素を含むエタノール溶液に浸漬し、フレキシブルデバイスを作製した。次に、CD付きDSSCの作製を行った。同条件で光電極を作製し、Carboxymethyl-β-cyclodextrin sodium salt (CM-β-CD)水溶液(2.9 × 10⁻² g/mL)に24h浸漬し、TiO₂にCM-β-CDを吸着させた。ここで、リファレンスとしてCM-β-CDを含まない素子も作製した。アンカーを持たない色素としてTris(2,2'-bipyridyl)ruthenium(II) chloride hexahydrate (Ru-dye)を選定し、Ru-dyeを含むエタノール溶液(3.0 × 10⁻² M)に24h浸漬した。各光電極とPt対極を組み合わせ、DSSCを作製した。電解質にはヨウ素電解質、照射光源としてキセノンランプとモノクロメーターを用いて、単色光照射下における電流(*I*)-電圧(*V*)特性を測定した。得られた*I-V*特性より分光感度(IPCE)、変換効率(η)を算出し、素子性能の評価を行った。

【結果・考察】フレキシブル型DSSCの η は約2%と算出され、PENフィルムを用いたフレキシブル型DSSCで光電変換が確認された(Fig.1a)。

CM-β-CDとRu-dyeを含むDSSCに450-nmの光を照射した結果、*I-V*特性が観測され、IPCEは2.28%と算出された(Fig.1b)。CM-β-CDを含まないDSSCのIPCEと比較して、約3倍(0.74%→2.28%)の効果が認められ、CM-β-CDの吸着と包接効果が示唆された。また、~600-nmの光励起時には*I-V*特性が観測されなかった。これは、Ru-dyeの光吸収に起因していると考えられる。すなわち、CM-β-CDに包接されたRu-dyeが増感色素として機能し、光電変換を誘起したことが示唆された。

【参考文献】1) M. Hara, T. Takeshita, T. Umeda, N. Oonishi, *et al*, *Memoirs of Fukui Univ. of Tech.*, **2014**, *44*, 215-222. 2) Tatsuya Takeshita, *et al*, *International Journal of Photoenergy*, **2015**, Article ID 786246.

Fabrication and Characterization of Flexible base Dye-sensitized Solar Cell containing cyclodextrin layer. Yuto Fukushima¹, Tatsuya Takeshita², Takao Umeda¹, Michihiro Hara^{*1,2}

Faculty of Environmental and Information Sciences, Fukui University of Technology¹
Graduate: Department of Applied Science and Engineering, Fukui University of Technology²
Fukui University of Technology, Gakuen 3-6-1, Fukui, 910-8505, Japan
Tel: 0776-29-2446, Fax: 0776-29-2446, e-mail: hara@fukui-ut.ac.jp

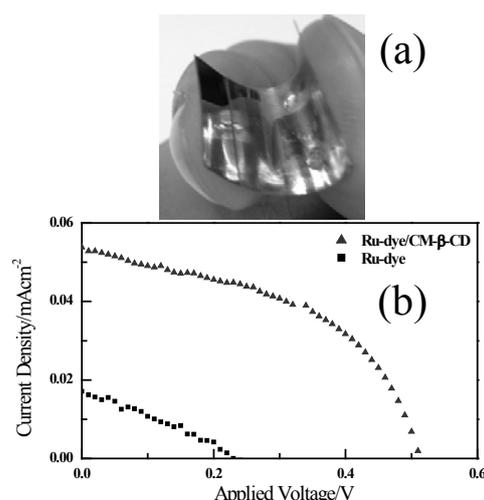


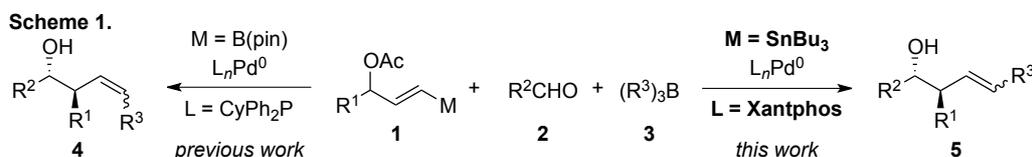
Fig.1 (a) Flexible device of DSSC by using PEN film. (b) *I-V* profile of Ru-dye and Ru-dye/CM-β-CD containing devices under 450-nm light irradiation.

F33

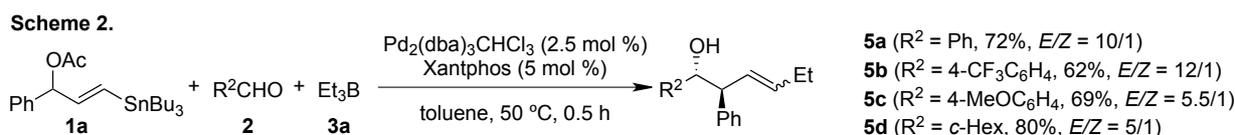
パラジウム触媒を用いた 3-トリブチルスタニルアリルアセテート、アルデヒドおよび有機ホウ素反応剤による三成分連結反応

(富山大院・理工) 堀野 良和・菅田 美樹・阿部 仁

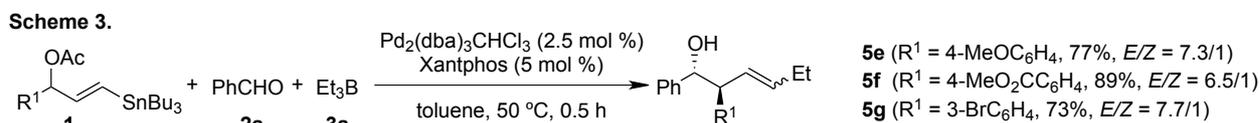
当研究室ではパラジウム触媒存在下、3位にピナコラトボリル基を有するアリルアセテート **1**、アルデヒド **2**、および有機ホウ素反応剤 **3** との反応を行うと、三成分連結反応が進行し、*Z* 体の *anti*-ホモアリルアルコール誘導体 **4** が得られることを報告している (Scheme 1, 左式)。¹ 今回、触媒量の Pd₂(dba)₃CHCl₃ と Xantphos 配位子存在下、3位にトリブチルスタニル基を有するアリルアセテートを用いて同様の反応を行ったところ、*anti*-ホモアリルアルコール誘導体 **5** が中程度から良好な *E* 選択性で得られることを見出したので報告する (Scheme 1, 右式)。



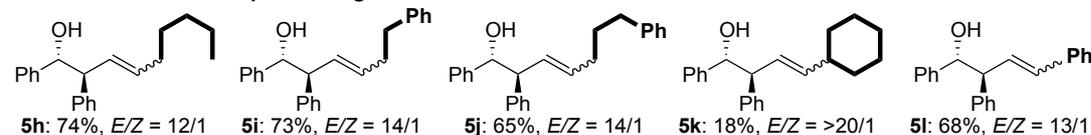
アルデヒドの検討を行ったところ、電子求引性基が置換した芳香族アルデヒドでは良好な *E* 選択性で生成物 **5b** を与えたのに対し、電子供与性基が置換した場合には、**5c** が中程度の *E* 選択性で得られた (Scheme 2)。また、本反応は脂肪族アルデヒドを用いても進行し、高収率で **5d** を与えた。



次に、基質 **1** の置換基の検討を行った (Scheme 3)。本反応は、**1** の芳香環上の置換基の電子的性質に関係なく中程度の *E* 選択性で目的生成物 **5e-5g** をそれぞれ与えた。



さらにホウ素反応剤の検討では、様々なトリアルキルホウ素およびトリフェニルホウ素反応剤がカップリング反応剤として利用できることが分かった (Scheme 4)。

Scheme 4. Reaction Scope of Triorganoboranes

興味深いことに、キラルな基質 **1a** (>99% ee) を用いて反応を行うと、不斉転写率 85% で進行し、(1*S*, 2*R*)-**5a** が 72% の単離収率で得られた。一方、不斉配位子として (*R*, *R*)-Norphos を用いた場合、単離収率 31%、不斉収率 30% で目的生成物を与えた。

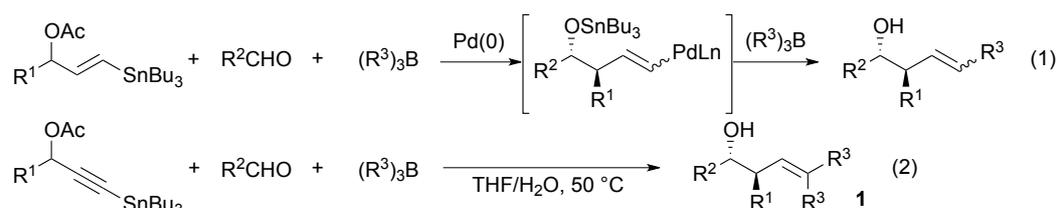
1) Horino, Y.; Aimo, A.; Abe, H. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 2824.Palladium-Catalyzed Three-Component Reaction of 3-(*n*-tributylstannyl)allyl Acetates, Aldehydes, and Triorganoboranes

Yoshikazu Horino, Miki Sugata, Abe Hitoshi

Department of Environmental Applied Chemistry, University of Toyama, 3910 Gofuku, Toyama 930-8555, Japan, Tel: 076-445-6820, e-mail: horino@eng.u-toyama.ac.jp

(富山大院・理工) 堀野 良和, ○四十物 中, 阿部 仁

当研究室では, パラジウム触媒存在下, 3 位にスタニル基を有するアリルアセテート, アルデヒド, および有機ホウ素反応剤との反応を行うと, *E* 体の *anti*-ホモアリルアルコール誘導体が主生成物として得られることを見出している (eq. 1).¹⁾ 今回, パラジウム非存在下, 3 位にスタニル基を有するプロパルギルアセテート, アルデヒド, および有機ホウ素反応剤との反応を THF/H₂O 混合溶媒中で行ったところ有機ホウ素反応剤の置換基が 2 つ導入された *anti*-ホモアリルアルコール誘導体 **1** が得られることを見出したので報告する (eq. 2).



芳香族アルデヒドの検討を行ったところ, 置換基の電子的性質に関係なく良好な収率で目的生成物 **1a–1e** を与えた (Table 1). 脂肪族アルデヒドを用いた場合には中程度の収率で **1f** と **1g** をそれぞれ与えた。次に, 基質の置換基 (R¹) の検討を行った (Table 2)。置換基に影響されることなく, 良好な収率で生成物 **1h–1k** を与えた。さらにホウ素反応剤の検討を行った (Table 3)。トリブチルホウ素では収率良く生成物を与えた。スチレンやアリルベンゼンのヒドロホウ素化により合成したホウ素反応剤では, 低収率で生成物を与えた。一方, トリフェニルホウ素の場合, 反応は進行しなかった。

Table 1. アルデヒドの検討

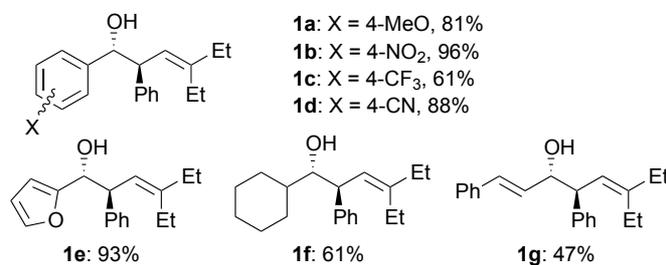


Table 2. 基質の置換基検討

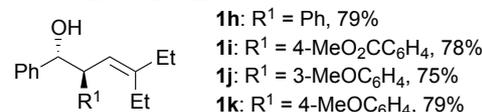
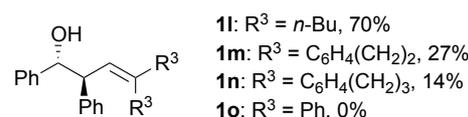
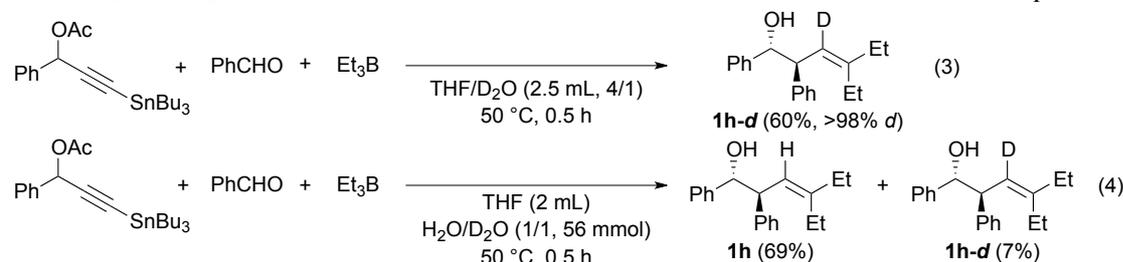


Table 3. 有機ホウ素反応剤の検討



興味深いことに, H₂O の代わりに D₂O を用いると重水素化された生成物 **1h-d** が得られた (eq. 3)。また, H₂O と D₂O の混合溶媒を用いたところ, **1h** が主生成物として得られた (eq. 4)。

1) Horino, Y.; Sugata, M.; Abe, H. *submitted*.

Multi-Component Reaction of 3-(Tributylstannyl)propargyl Acetates, Aldehydes, and Organoboranes

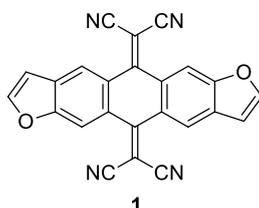
Yoshikazu Horino, Ataru Aimonon, Hitoshi Abe

Department of Environmental Applied Chemistry, Graduate School of Science and Engineering, University of Toyama, Toyama 930-8555, Japan

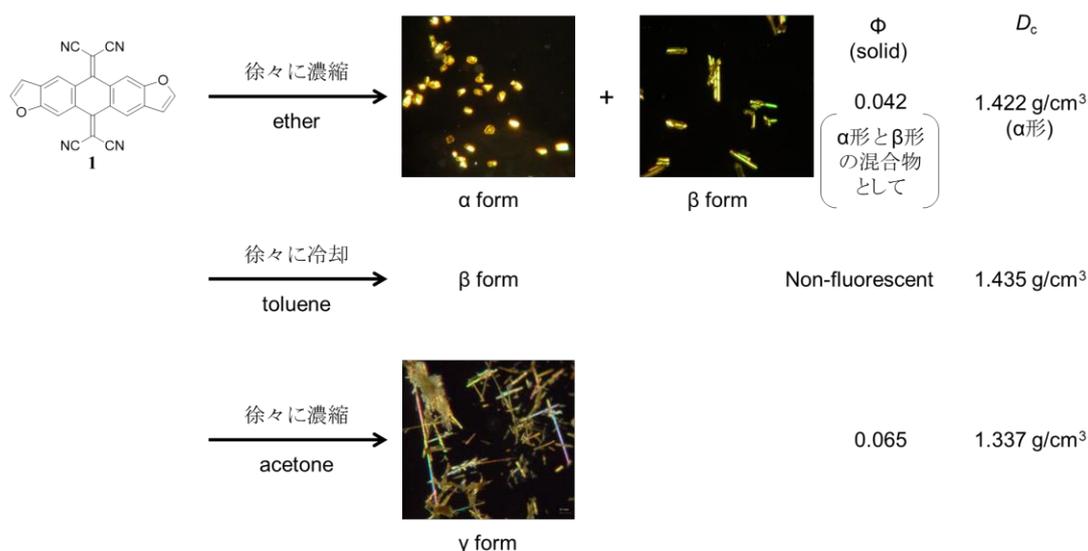
Tel: 076-445-6820, Fax: 076-445-6820, e-mail: horino@eng.u-toyama.ac.jp

(富山大院理工) ○岡本直樹, 林直人, 吉野惇郎, 樋口弘行

〔緒言〕 結晶の性質は、構成分子の性質と集合構造の両方に依存する。同一の化合物でも、結晶多形間では固体物性が異なるため、多形ごとの固体物性と結晶構造との相関を知ることは重要な課題である。我々はこれまでに、ジフロアントラキノジメタン (**1**) を合成し、その結晶構造や凝集誘起発光 (AIE) 特性、半導体特性を調べてきた。しかし、**1** には結晶多形が存在し、多形ごとの固体物性は調べられていなかった。本研究では、**1** の結晶多形を作り分けて、その結晶構造や固体物性を調べることにした。



〔結果と考察〕 **1** のジエチルエーテル溶液を徐々に濃縮したところ、2種類の多形（ブロック状結晶の α 形と針状晶の β 形）からなる固体が得られた。また、**1** をトルエンに加熱溶解させ、徐々に放冷したところ、針状晶の β 形のみが得られた。アセトン溶液を徐々に濃縮したところ、針状晶の γ 形が得られた。 γ 形は結晶中に2:1の割合で水を含んだ包接結晶だった。 α 形と γ 形にはAIEが見られた。一方、 β 形はAIEを示さなかった。単結晶X線構造解析の結果より、 β 形と γ 形は構造が類似していたが、 β 形は密度が大きいことから、励起子移動による消光が起こりやすくなり、AIEを示さなかったと考えられる。



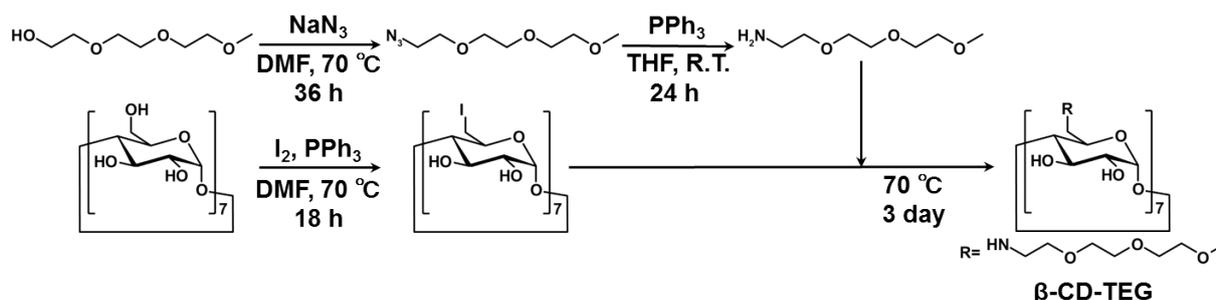
Polymorph-dependent fluorescence and aggregation-induced emission of difuroanthraquinodimethanes

Naoki Okamoto, Naoto Hayashi, Junro Yoshino, Hiroyuki Higuchi

Graduate School of Science and Engineering, University of Toyama, 3190 Gofuku, Toyama, Toyama 930-8555, Japan. Tel: 076-445-6613, Fax: 076-445-6549, e-mail: nhayashi@sci.u-toyama.ac.jp

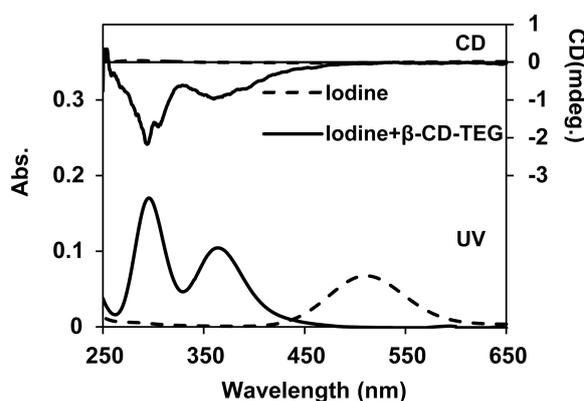
(金沢大院自然) ○齋藤諒介, 山岸忠明, 生越友樹

<緒言> シクロデキストリン(CD)は D-グルコースが α -1,4 グリコシド結合により結合した環状オリゴ糖であり、環の内側(空孔)が疎水性、外側が親水性の性質を有する。そのため、CD は水中において環の大きさに応じて空孔内部にゲスト分子を取り込み包接錯体を形成する。これまで報告されてきた CD の包接挙動は水中で行われているものが多く、有機溶媒中での包接挙動を検討した報告例は少ない。しかし、一級水酸基のみを化学修飾した β -CD 誘導体がベンゼンやシクロヘキサンなどの有機溶媒中でトリクロロベンゼンと包接錯体を形成することが報告されており、CD の工業的な利用に向けた期待が高まっている¹⁾。本研究では、 β -CD の一級水酸基にトリエチレングリコール鎖を修飾した β -CD-TEG を合成し、クロロホルム中でのヨウ素との包接挙動について検討を行った。

Scheme 1. Synthesis of β -CD-TEG

<結果・考察> 上記スキームより、一級水酸基のみをヨウ素化した β -CD に末端をアミノ化したトリエチレングリコールモノメチルエーテルを反応させ、 β -CD-TEG を合成した。

UV-vis 測定より β -CD-TEG の添加によって 510 nm の吸収ピーク強度が減少し、新たに 290 nm と 360 nm に吸収ピークが出現した。これは、ヨウ素(I_2)が三ヨウ化物イオン(I_3^-)へと変化したためと考えられる(Figure 1 下段)。CD 測定より 250-450 nm に負の CD シグナルが得られたことから I_3^- は β -CD-TEG と包接錯体を形成していると考えられる (Figure 1 上段)。

Figure 1. UV-vis and CD spectra of Iodine and β -CD-TEG in Chloroform

1) T. Kida, T. Iwamoto, Y. Fujino, N. Tohnai, M. Miyata, M. Akashi, *Org. Lett.*, **2011**, 4570-4573

Synthesis and Complexation behavior of Ethylene Glycol-modified β -Cyclodextrin

Ryosuke Saito, Tada-aki Yamagishi, Tomoki Ogoshi

Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University, Kakuma-machi, Kanazawa, 920-1192, Japan (Tel: 076-234-4776, e-mail: yamagisi@se.kanazawa-u.ac.jp)

1. 緒言

近年、炭素資源の循環システムを構築する動向の一環として、バイオマス成分を原料とする高分子物質の研究開発が活発に行われている。リグニンは植物の主要構成成分の1つであり、パルプ製造工程等の副産物として大量に産出される。本研究においては、リグニンのグリシジル誘導体を合成し、そのキャラクタリゼーションを行った。さらに、これを原料とする新規なエステル系エポキシ樹脂を合成するための反応条件及び熱的性質について検討した。

2. 実験

アルコリスリグニン(AL)とエピクロロヒドリン(ECH)を反応させて、ALのグリシジル誘導体(ALE)を得た。ALEとEGPA(エチレングリコールと2倍モルのコハク酸を反応させて得られるエステルカルボン酸誘導体)の混合物の[EPOXY]/[ACID]比(mol/mol)0.8~1.2変化させた。すなわち、これらの混合物を130℃で5時間加熱することによって硬化物を得た。さらにグリセリン(GLY)分子中の水酸基と等モルの無水コハク酸を反応させてGLYPAを合成した。ALEとGLYPA、別途用意されたALGLYPAの混合物中のALGLYPA含有率を0~100%変化させた。すなわち、異なるALGLYPAを有する混合物を130℃で5時間加熱することによって硬化物を得た。さらに、樹脂硬化物のガラス転移温度(T_g)と熱分解温度(T_d)を、それぞれ示差走査熱量測定(DSC)と熱重量測定(TG)により測定した。

3. 結果及び考察

ALEの化学構造はFTIR及び ^1H NMRスペクトルにより確認した。図1にその化学構造を示す。滴定法によって求めたエポキシ基含有率は3.06 mmol/gであった。また、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によって得られた分析値は、それぞれ数平均分子量(M_n) 2170、重量平均分子量(M_w) 4550及び分散度(M_w/M_n) 2.10であった。ALEとEGPAとを反応させ、硬化物を合成した。DSCによって得られた[EPOXY]/[ACID]比を変えて得られた硬化物の T_g は、[EPOXY]/[ACID]比が1.0のとき最大であることが分かった。また、DSCで求めた、ALGLYPA、GLYPA含有率を変えて得られたエポキシ硬化物の T_g は、ALGLYPA含有率の増加に伴い、増大することが分かった。これは、より剛直な化学構造を有する多官能化合物であるリグニンが架橋点として存在することに起因すると考えられる。さらに、樹脂硬化物の T_d は、ALGLYPA含有率に関わらず、それぞれ340℃程度の値を示した。

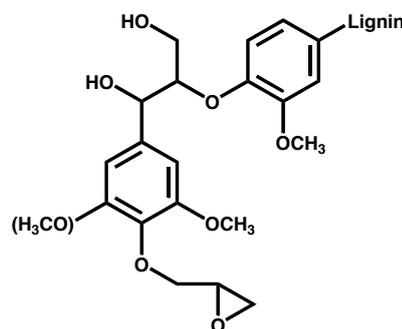


Fig. 1. Schematic chemical structure of glycidylated AL(ALE).

Synthesis and Thermal Properties of Ester-Epoxy Resins Derived from Lignin and Glycerol.

Masahiro Masuda and Shigeo Hirose, Graduate School of Engineering, Fukui University of Technology, 3-6-1 Gakuen, Fukui, Fukui 910-8505, Japan. Tel & Fax: 0776-29-2765, e-mail: s-hirose@fukui-ut.ac.jp.

(福井工大・工) ○志水誠、 在藤公美、 廣瀬 重雄

1. 緒言

これまでに、我々は、リグニンを原料とする、新しいエポキシ樹脂硬化物を合成し、その熱的性質について研究してきた。本研究においては、二塩基酸無水物として不飽和脂環式構造を有する3,4,5,6-テトラヒドロ無水フタル酸(THPA)を用い、触媒であるN,N-ジメチルベンジルアミン(DMBA)を加え、リグニンのエステルカルボン酸誘導体を合成した。さらに、示差走査熱量測定(DSC)によって、硬化物の熱的性質について研究する。

2. 実験

リグニンスルホン酸ナトリウム(LS)及びエチレングルコール(EG)を重量比1:1で混合して溶液を得た。この溶液にTHPAを反応させてエステルカルボン酸誘導体(LSEGCHEPA)を得た。別途、同様にしてEGからエステルカルボン酸誘導体(EGCHEPA)を得た。FTIRスペクトルの測定には、Perkin-Elmer製Spectrum Oneを用いた。示差走査熱量測定(DSC)には、SIIナノテクノロジー製DSC220を用い、昇温速度10°C/minで測定した。

3. 結果及び考察

図1に、エステルカルボン酸誘導体及びエステル型エポキシ樹脂硬化物の化学構造を示す。エステルカルボン酸誘導体の化学構造はFTIRスペクトルによって確認した。

LSEGCHEPA及びEGCHEPAのスペクトルには、それぞれエステル基に帰属される1700 cm⁻¹付近の吸収ピーク及びカルボキシル基に帰属される1690 cm⁻¹付近の吸収ピークが認められた。なお、LSEGCHEPAとEGCHEPAの混合比を0-100%に変化させて得た混合物をエチレングリコールジグリシジルエーテル(EGDGE)と反応させてエポキシ樹脂硬化物を調製するためのエポキシ樹脂硬化条件及び得られた硬化物の性質について、DSCによって得られた結果についても報告する予定である。

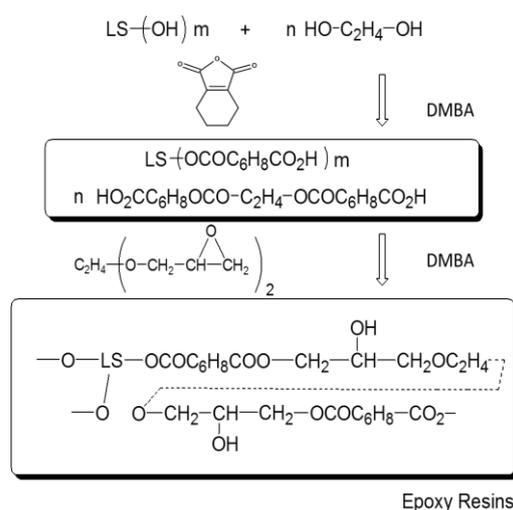


Fig. 1. Chemical structure of cured epoxy resins derived from LS and THPA.

Synthesis and thermal properties of the cured epoxy resin having an unsaturated alicyclic polyester chains. Makoto Shimizu, Kumi Zaito, Shigeo Hirose. Department of Environmental and Biological Chemistry, Fukui University of Technology, 3-6-1 Gakuen, Fukui, Fukui 910-8505, Japan. Tel & Fax: 0776-29-2765, e-mail: s-hirose@fukui-ut.ac.jp

(福井工大・工) ○湯浅飛鳥、佐々木正直、廣瀬重雄

1. 緒言

近年、更新可能なバイオマスを化学原料とする生産システム、いわゆるバイオリファイナリーに関する研究開発が活発化している。本研究においては、バイオリファイナリーシステムにおいて、副産物として大量に排出されるリグニンの有効利用をめざす。すなわち、リグニンを分解して得られるフェノール類から、4-ヒドロキシ桂皮酸誘導体を合成し、これらを原料として、高性能エポキシ樹脂に転換することを目的とする。このため、得られたエポキシ樹脂について、その化学構造と熱的性質との関係を明らかにするための基礎となる研究を行った。

2. 実験

リグニンを酸化分解すると4-ヒドロキシベンズアルデヒド、バニリンおよびシリングアルデヒドが得られる。これらとマロン酸からそれぞれ4-ヒドロキシ桂皮酸(HCA)、3-メトキシ-4-ヒドロキシ桂皮酸(MHCA)及び、3,5-ジメトキシ-4-ヒドロキシ桂皮酸(DMHCA)を合成できる。本研究においては、上記の桂皮酸試料として市販品を用いた。それぞれの桂皮酸誘導体とポリ[(フェニルグリシジルエーテル)-co-ホルムアルデヒド]とを触媒量の2-エチル-4-メチルイミダゾール(2E4MI)の存在下に反応させてプレポリマーを調製した。さらにプレポリマーを150°Cで5h、180°Cで3h加熱して硬化物を合成した。得られた硬化物の化学構造は、赤外吸収スペクトル(IR)によって確認した。FTIRスペクトルの測定には、Perkin-Elmer製Spectrum Oneを用いた。示差走査熱量測定(DSC)には、SIIナノテクノロジー製DSC220を用い、昇温速度10°C/minで測定した。

3. 結果と考察

図1に硬化物の合成スキームを占めす。硬化物の化学構造は、FTIRスペクトルによって確認し、目的の化合物が合成されたことが分かった。すなわち、硬化物のスペクトルには、エステル基に基づく 1700cm^{-1} 付近の吸収ピークが認められた。さらに、エポキシ基に基づく 910cm^{-1} 付近のピークは認められなかった。さらに、硬化物についてDSCによる検討を行ったので、その結果について報告する予定である。

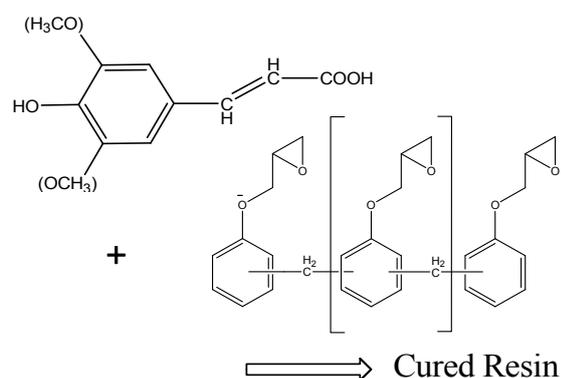


Fig. 1. Synthetic scheme of epoxy resins cured with 4-hydroxycinnamic acid derivatives with lignin-related structure.

Synthesis and Thermal Properties of Epoxy Resins Cured with 4-Hydroxycinnamic Acid Derivatives with Lignin-related Structure. Asuka Yuasa, Masanao Sasaki and Shigeo Hirose. Fukui University of Technology, 3-6-1 Gakuen, Fukui, Fukui 910-8505, Japan. Tel & Fax: 0776-29-2765, e-mail: s-hirose@fukui-ut.ac.jp.

(福井工大・工) ○小島和樹、野坂佳秀、廣瀬重雄

1. 緒言

近年、更新可能なバイオマスを化学原料とする生産システム、いわゆるバイオリファイナリーに関する研究開発が活発化している。バイオリファイナリーシステムにおいて、副産物として大量に排出されるリグニンの有効活用が重要視されている。本研究においては、まずリグニン分子中の水酸基を反応させアセチル誘導体を調製した。さらに、これを硬化剤とするエポキシ樹脂硬化物を合成し、その熱的性質についても研究する。

2. 実験

アルコリスリグニン(AL)と酢酸イソプロペニル(IPA)を反応させて、ALのアセチル誘導体(AcAL)を合成した。すなわち、AL分子中に存在する水酸基量に対して過剰(14.3倍モル)のIPAを用いて、加熱攪拌下に反応を行った。反応混合物が溶液となった時点で反応を終了した。その後、反応溶液をエバポレーター及び真空ポンプを用いて過剰のIPAを除去した。酸触媒除去方法として、 NaHCO_3 を用いる方法、及び反応後に塩基性イオン交換樹脂を用いる簡易化の方法についても検討した。FTIRスペクトルの測定には、Perkin-Elmer製 Spectrum Oneを用いた。示差走査熱量測定(DSC)には、SII ナノテクノロジー製 DSC220を用い、昇温速度 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ で測定した。

3. 結果と考察

図1に AcAL 及び硬化物の合成スキームを示す。

AL と IPA を *p*-トルエンスルホン酸を触媒として反応させ、AcAL を合成した。触媒として用いた、*p*-トルエンスルホン酸を除去するために、得られた AcAL を NaHCO_3 水溶液で除去する方法と、反応混合物中に塩基性イオン交換樹脂を加える簡易化の方法について検討した。2つの方法によって得られた AcAL の赤外吸収スペクトルから AL の水酸基と IPA が反応したことを確認した。

さらに、AL 及び AcAL の熱的性質について、DSC によって検討した。AL のガラス転移温度(T_g)は $78.3\text{ }^\circ\text{C}$ であり、AcAL の T_g は $55.9\text{ }^\circ\text{C}$ 及び $58.2\text{ }^\circ\text{C}$ であった。これは、AL 分子中の水酸基間では水素結合が形成されるが、水酸基がアセチル化されると、水素結合が形成されないためと考えられる。

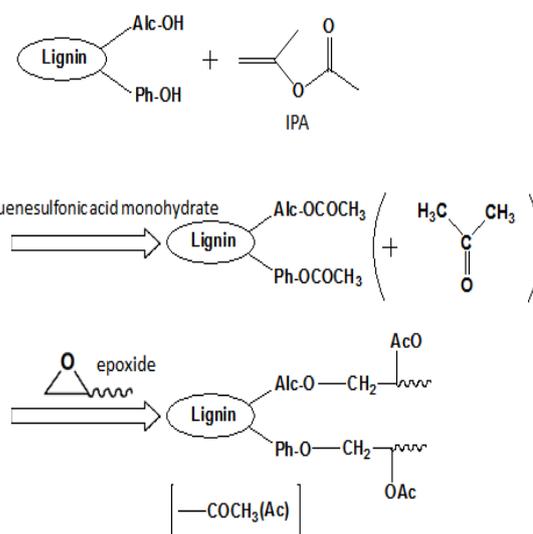


Fig. 1. Synthetic scheme of the cured epoxy resins derived from AcAL.

Synthesis and Thermal Properties of Epoxy Resins Cured with Acetylated Lignin.

Kazuki Kojima, Yoshihide Nosaka and Shigeo Hirose, Department of Environmental and Biological Chemistry, Fukui University of Technology, 3-6-1 Gakuen, Fukui, Fukui 910-8505, Japan. Tel & Fax: 0776-29-2765, e-mail: s-hirose@fukui-ut.ac.jp

(福井大テニユア¹、農工大院工²、生物研³、京都工繊大⁴)○鈴木悠¹、河西秀和²、山崎俊正³、青木昭宏²、齊藤準⁴、朝倉哲郎²

【緒言】

絹糸を作り出す蚕には、一般的に流通している家蚕(*Bombyx mori*)以外にも様々な野生の蚕が存在し、その蚕の作り出す絹は家蚕絹とは機械的特長やアミノ酸配列が異なり興味深い。それら野蚕のなかで、インド原産のエリ蚕(*Samia cynthia ricini*)の絹フィブロインは、Ala 連鎖部分(平均 12 残基)と Gly rich 部分が交互に繰り返された配列であり(Fig.1)、ジョロウグモ牽引糸と類似した特徴的な一次構造を有している。絹フィブロインは、繊維化前は蚕体内で水溶液として保存され(液状絹)、吐糸により絹フィブロイン分子の構造変化が起こり繊維が形成される。本研究では、エリ蚕液状絹の Ala 連鎖とその近傍部分、YGGDGG(A)₁₂GGAG 配列の精密構造を溶液 NMR 法により決定することを目的とした。

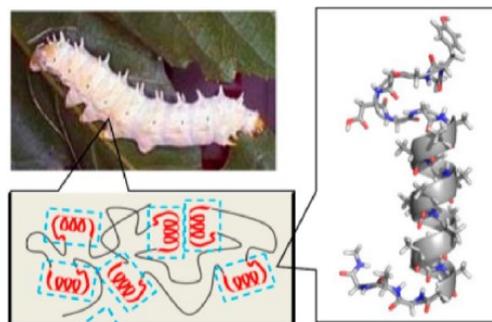
Fig.1 Partial sequence of *S.c.ricini* silk fibroin

【実験】

5 齢後期のエリ蚕幼虫を開腹して絹糸腺を摘出、蒸留水中に静置、絹糸腺から漏出した液状絹を回収した。その ¹H 溶液 NMR を測定、¹H-¹H TOCSY と ¹H-¹H NOESY によって連鎖帰属を行った。さらに、¹H-¹³C, ¹H-¹⁵N HSQC 測定を用いて帰属を進め、¹H, ¹³C, ¹⁵N の化学シフト値を集積した。そして、TALOS-N プログラムによって、化学シフト値から Ala 連鎖と近傍部分の各残基の内部回転角を決定、局所構造モデルを作成した。また、水素結合に関する情報を得るため、¹H NMR 測定を 5~40°C (5°C 刻み) で行い、各残基の ¹HN 化学シフトの温度係数を決定した。

【結果・考察】

エリ蚕液状絹の典型的な Ala 連鎖とその近傍部分 YGGDGG(A)₁₂GGAG について決定した局所構造を Fig.2 に示した。Ala 連鎖は典型的な α -helix 構造を形成し、両末端部分はヘリックスキャンピング構造を形成していた。特に C 末端領域は、典型的なキャッピングモチーフの 1 つである Schellman C-cap motif を形成していることが明らかとなった。両末端近傍の強固な α -helix 構造が、高濃度絹水溶液中において、Ala 連鎖領域の立体構造崩壊とそれに続く絹フィブロインの繊維化を防ぐ役割を担っていると考えられる。温度係数の解析についてはポスターにて報告する。

Fig. 2 The structure of *S. c. ricini* repeated sequence YGGDGG(A)₁₂GGAG in liquid silk determined by solution NMRStructure of *Samia cynthia ricini* silk fibroin studied by NMR

Yu, Suzuki, Shuto Kawanishi, Toshimasa Yamazaki, Akihiro Aoki, Hitoshi Saito, Tetsuo Asakura

Tenure-Track program for Innovative Res., Univ. of Fukui, 3-9-1 Bunkyo, Fukui-shi, Fukui 910-8507, Japan Tel: +81-776-27-9905, E-mail: suzukiyu@u-fukui.ac.jp

(東海大院・工) ○樹下拓也, 八幡千枝, 望月明

<緒言>

これまで医用材料の血液適合性について多くの発表があるが、血液適合性発現の理由はいまだ解明されていない。我々は優れた血液適合性を有するPoly(2-methoxyethyl acrylate)の基礎研究から高分子側鎖に高い運動性と適度に水と相互作用する(例えば-OCH₃のような)官能基を有することが適合性発現に必要と考えている。今回、側鎖にメトキシエチルエステル基又はメチルエステル基を有するポリマーの血小板活性化レベルをNMRから求まる側鎖の運動性の観点から調べたので報告する。

<実験>

メトキシエチルエステル基を有するポリマーとして①Poly(2-methoxyethyl acrylate)[PMEA]、②Poly(2-methoxyethyl methacrylate)[PMEMA]、③Poly(4-vinylmethoxyethyl benzoate)[PVMEB]、メチルエステル基を有するポリマーとして④Poly(methyl acrylate)[PMA]、⑤Poly(methyl methacrylate)[PMMA]、⑥Poly(4-vinylmethyl benzoate)[PVMB]を重合し、以下の評価を行った。

- 1) 緩和時間：400MHz¹H-NMRにてポリマー側鎖メチルプロトンのT₁緩和時間をCDCl₃中で測定。
- 2) 接触角：接触角計を用いて各ポリマー表面に対する水の接触角を測定。
- 3) 血小板活性：血小板とポリマーを接触させ、活性化血小板数をFACSで測定。

<結果・考察>

各ポリマーのキャラクタリゼーションの結果をTable.1に示した。GPCによる分子量測定の結果から目的とする各ポリマーが合成できていると判断できた。接触角においてはPMEAを除き、どのポリマーも親水・疎水性は同レベルにあることが分かった。PMEAは他と比較して親水性を示した。

次に各ポリマー中の側鎖メチル基の¹H-T₁緩和時間をFig.1に示した。一般的に溶液系では緩和時間が長いほど分子運動性が高くなることが知られている。メチルエステル基と比較して、メトキシエチルエステル基を有するポリマーでは末端OCH₃基の運動性が高いことが分かった。

最後に、血小板の活性化数をFACSで測定した結果をFig.2及び

Fig.3に示した。メチルエステル基と比較して、メトキシエチルエステル基を有するポリマーでは血小板活性が抑制されていることが分かった。活性化とOCH₃の運動性の間には相関が示唆される。

Table.1 Characterization of polymers

Polymer	Molecular Weight ¹⁾			Contact angle ²⁾ [°]
	Mn	Mw	Mw/Mn	
①PMEA	25100	74200	2.96	51.8
②PMEMA	66700	189100	2.83	58.9
③PVMEB	16600	29200	1.76	58.5
④PMA	-----	-----	-----	59.1
⑤PMMA	21900	46100	2.10	62.9
⑥PVMB	14300	28800	2.01	62.4

1)GPC, std; 2)PSI 2)θ=5

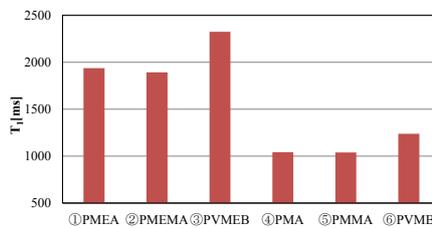
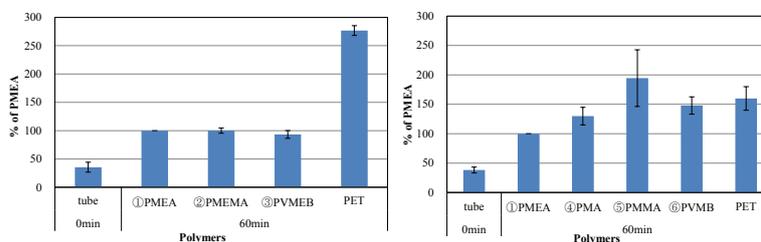
Fig.1 ¹H-T₁ relaxation time of methyl group

Fig.2 Platelets activation level (A)

Fig.3 Platelets activation level (B)

Relationship between mobility of functional group in polymer and blood compatibility.

Takuya Kinoshita, Chie Yahata, Akira Mochizuki

Course of Biomedical Engineering, Tokai University, Kanagawa 259-1193, Japan

Tel: +81-463-93-1121, Fax: +81-463-93-1167, e-mail: 5beym001@mail.u-tokai.ac.jp

(福井大院工) ○池内拓海, 庄司英一, (若狭エネ研) 畑下昌範

1. 緒言

エレクトロスピンング法で得られたナノファイバー不織布は、微細な繊維径による膨大な比表面積や分子配列効果などの優れた特性を持つ最先端材料である。この方法では原料を紡糸溶液に完全に溶解できれば、室温で簡便にナノファイバーが得られる。しかし、従来のナノファイバーでは耐薬品性や耐熱性などに欠ける状況が多い。この問題を打開するために、我々は耐薬品性、耐熱性、機械的強度などに優れたエンジニアリングプラスチック類の骨格構造と高分子鎖にイオン性解離基を有するエンプラ系高分子電解質構造に着目した。本研究では、独自に開発したポリイミド電解質構造を原料として、ポリイミド構造の耐薬品性、耐熱性、強靱性、耐放射線性などの優れた物性とイオン性解離基による電解質構造の特徴を併せ持つ高性能ナノファイバーの創製とその繊維形態や物性の特徴を明らかにすることを目的とする。

2. 方法

ポリイミド電解質構造はポリイミド系モノマー (X) と二官能性モノマー (S)、(R) の共重合反応から合成した。イオン性解離基の量による繊維形態への影響を調べるために、異なる共重合組成比をもつ共重合体を準備し、濃度の異なる紡糸溶液などを用いて各種のパラメーターを変化させて室温で紡糸した。その後、得られたナノファイバー不織布を走査型電子顕微鏡 (SEM) にて形態観察を行い、物性評価を行った。

3. 結果

エレクトロスピンングによりポリイミド電解質構造ナノファイバーが不織布として得られた (Fig. 1)。ナノファイバー不織布は耐薬品性や強靱性が確認できた。また紡糸溶液の濃度やイオン性解離基の量の変化による繊維形態への影響が観察できた。ナノファイバーの詳しい物性などは当日議論する予定である。

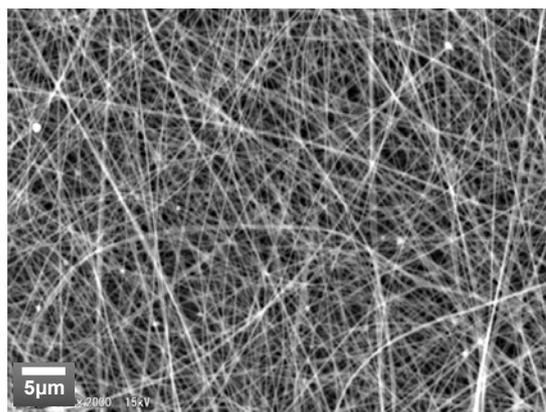


Fig. 1 ポリイミド電解質ナノファイバーの SEM 画像

Fabrication of High-Performance Nanofibers which take Advantage of the Polyimide-Based Polyelectrolytes

Takumi Ikeuchi¹, Eiichi Shoji*¹ and Masanori Hatasita²

¹University of Fukui, 3-9-1 Bunkyo, Fukui 910-8507, Japan, ²The Wakasa Wan Energy Research Center, 64-52-1 Nagatani, Tsuruga-shi, Fukui 914-0192, Japan

Tel: 0776-27-8076, Fax: 0776-27-8420, e-mail: shoji@chem.his.u-fukui.ac.jp

(福井大院工) ○波多野光顕, 庄司英一, (若狭エネ研) 畑下昌範

1. 諸言

センサ感度の向上や太陽電池の高効率化に期待できる材料として導電性ナノファイバーが注目されている。従来、ナノファイバーの無電解めっきや、炭素素材・導電性高分子のエレクトロスピニングといった手法で開発が試みられてきたが実用化に際して、可撓性の改善や機能性の向上が課題である。ナノファイバーの持つ超比表面積効果、ナノサイズ効果、超分子配列効果は高分子の物性をより活かすことができる。本研究では、耐熱性、耐薬品性、耐放射線性に優れるポリイミド電解質構造をエレクトロスピニングして機能性ナノファイバーを得た後、このナノファイバーをコアとして、酸化還元反応の電気学化学的制御の多様性とプロトンの付与が関与した重合反応機構を有するポリアニリンを重合し柔軟で高性能な導電性ナノファイバーの創製を検討する。

2. 方法

二官能性モノマーを用いた共重合反応から種々のポリマーを創製した。使用したすべてのモノマーは昇華精製あるいは再結晶により純度を高めた。エレクトロスピニングは各種のパラメータを調整し25°C下で行った。導電化は、コアナノファイバーとの反応性を利用してアニリニウムイオンを吸着させ、酸化重合することで導電性ポリアニリンとポリイミド電解質構造との複合化を検討した。

3. 結果

エレクトロスピニングにより、ポリイミド電解質構造のナノファイバーがマットとして得られた。ポリアニリンの化学酸化重合によりファイバーマットが黒色の複合体へと変化した。導電性ナノファイバーのSEM画像をFig.1に示す。SEM画像の観察とCV測定で導電性ナノファイバーの生成を確認した。詳細は当日議論する予定である。

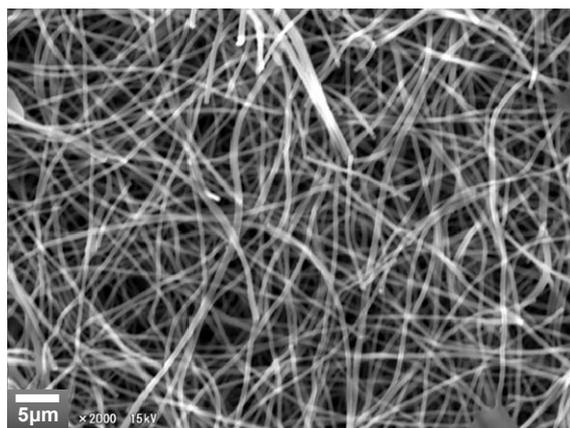


Fig.1 導電性ナノファイバーのSEM画像

Fabrication of Functional Conducting Nanofibers which take Advantage of the Features of Polyimide-Based Polyelectrolytes

Hiroaki HATANO¹, Eiichi Shoji*¹ and Masanori Hatasita²

¹University of Fukui, 3-9-1 Bunkyo, Fukui 910-8507, Japan, ²The Wakasa Wan Energy Research Center, 64-52-1 Nagatani, Tsuruga-shi, Fukui 914-0192, Japan

Tel: 0776-27-8076, Fax: 0776-27-8420, e-mail: shoji@chem.his.u-fukui.ac.jp

(福井大院工) 両角悠作・○臼木悠貴・前田史郎

[はじめに] 微生物産生高分子ポリ(ε-リジン)とポリ(アクリル酸)(PAA)のメタノール溶液を混合すると白色のポリイオンコンプレックス ε-PL/PAA 複合体を形成することを明らかにした。^[1]しかしこの複合体は側鎖にカルボキシル基を持つため、カルボニル炭素ピークが重なるため、PAA のピークの変化がはっきりしない。そこで側鎖に同じアミノ基を持つ水溶性高分子であるポリ(アリルアミン)(PAAm)を用いた。同様に、PAAm と PAA のメタノール溶液を混合すると白色沈殿が生成した。IR と ¹³C および ¹⁵N 固体 NMR を用いて、この PAAm/PAA 複合体の構造解析を行った。

[実験] PAA(和光純薬工業(株), Mn=5,000)と、PAAm(ニッポーメディカル(株), Mn=15,000、20%水溶液)のメタノール溶液を所定のモノマーユニット比で混合し、生成した白色沈殿を遠心分離後、3日間減圧乾燥を行い、粉末試料を得た。

[結果・考察] PAAm/PAA 複合体の IR 測定より 1712cm⁻¹付近は COOH、1636cm⁻¹付近は NH₃⁺、1400cm⁻¹付近は COO⁻に帰属した。PAA に対する PAAm の比率を大きくすると COOH が減少し NH₃⁺と COO⁻が増大した。PAAm/PAA 複合体の ¹³C CPMAS NMR スペクトルを Figure1 に示す。2つのピークのうち 180ppm あたりのピークはフリーの COOH、183ppm あたりのピークは水素結合を形成している COOH ピークに帰属した。化学シフト、線幅、線形(フォークト関数)をパラメータとし、波形分離を行った。その結果、PAA に比べて PAAm が過剰にある場合では、ほとんどのカルボキシル基が COO⁻になっており、ごく一部がフリーの COOH のままであると考えられる。PAA が過剰にある場合では、COOH が多く残っていると考えられる。したがって、180ppm あたりのピークをフリーの COOH、183ppm あたりのピークを COO⁻と帰属した。固体 NMR と IR の結果から、複合体を形成することにより、PAAm の NH₂が NH₃⁺、PAA の COOH が COO⁻となり、PAAm と PAA が分子間で強く結合したイオンコンプレックスを形成していると考えられる。イオンコンプレックスを形成することにより、疎水基の CH₂がイオンコンプレックスの外側に来る。そのため、極性の高いメタノールに溶解しなくなり、白色沈殿が生成すると考えられる。

[1]S. Maeda, Y. Fujiwara, C. Sasaki, K.-K. Kunimoto, *Polym. J.*, **44**, 200-203 (2012)

Characterization of polymer complex of poly(allyl amine) and poly(acrylic acid) by solid NMR

Yuki Usuki, Yusaku Morozumi, Shiro Maeda (Division of Applied Chemistry and Biotechnology, Graduate School of Engineering, University of Fukui, 3-9-1 Bunkyo, Fukui 910-8507, Japan.)

Tel: 0776-27-8635, Fax: 0776-27-8747, E-mail: smaeda@u-fukui.ac.jp

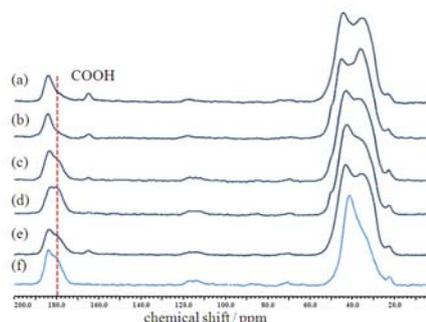
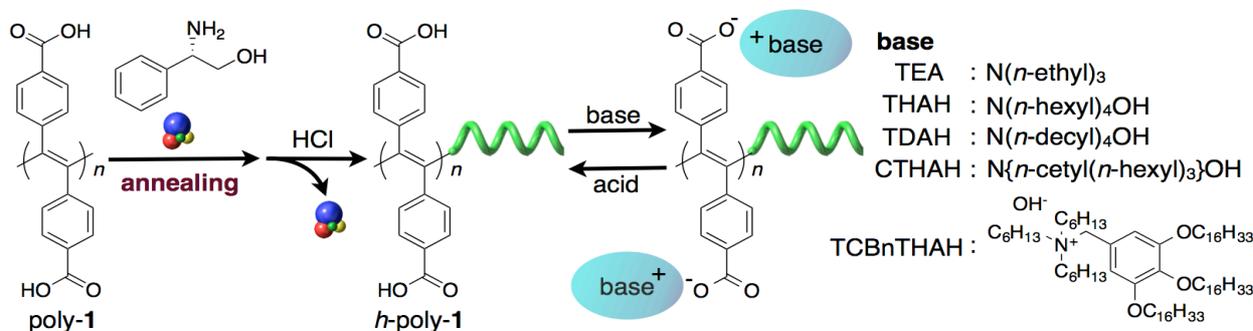


Figure 1. ¹³C CPMAS NMR spectra of PAAm/PAA complexes and PAA.

(a)PAAm/PAA = 5/1, (b)PAAm/PAA = 3/1, (c)PAAm/PAA = 1/1, (d)PAAm/PAA = 1/3, (e)PAAm/PAA = 1/5, and (f)PAA.

(金沢大院・自然科学) ○栗原佑記, 廣瀬大祐, 井改知幸, 加納重義, 前田勝浩

[緒言] 当研究室では、側鎖にカルボキシル基を有するポリ(ジフェニルアセチレン) (poly-1)が、光学活性アミン存在下での加熱処理によって一方向巻きに片寄せたらせん構造を形成し、光学活性アミンを除去した後も、そのらせんキラリティーが記憶として保持される(*h*-poly-1)ことを見出している[1]。また、そのらせんキラリティーを保持したまま、縮合反応による側鎖の化学修飾が可能であり、らせん構造の安定性や有機溶媒に対する溶解性が向上することも明らかにしている[2]。本研究では、共有結合による化学修飾を行わず、非共有結合的な対カチオンとの可逆的なイオン対形成を利用することによって、*h*-poly-1 の溶解性の向上および記憶として保持されたらせんキラリティーの安定性の向上が可能かどうかについて検討した。



[実験] *h*-poly-1 を等量の様々な塩基性化合物(base)とメタノールまたは THF 中で攪拌した後、溶媒を除去し、真空乾燥することによってイオン性ポリ(ジフェニルアセチレン)誘導体 *h*-poly-1-base を定量的に得た。

[結果□ 考察] *h*-Poly-1 は、H₂O/DMSO 混合溶媒にのみ溶解したのに対し、長鎖アルキル四級アンモニウムカチオンとイオン対を形成させた *h*-poly-1-TDAH などは、トルエンを含む広範な有機溶媒に対して高い溶解性を示すようになった。また、*h*-poly-1 の CD 吸収は、80 °C で 24 h 加熱後にはほぼ完全に消失したのに対して、*h*-poly-1-TDAH は、トルエン中、100 °C で 24 h 加熱後も、わずか 10% 程度しか CD 強度が減少しなかった。したがって、対カチオンの構造を適切に選択することにより、非共有結合的な相互作用を利用してポリマーの溶解性と記憶として保持されらせん構造の安定性を著しく向上できることが明らかになった。

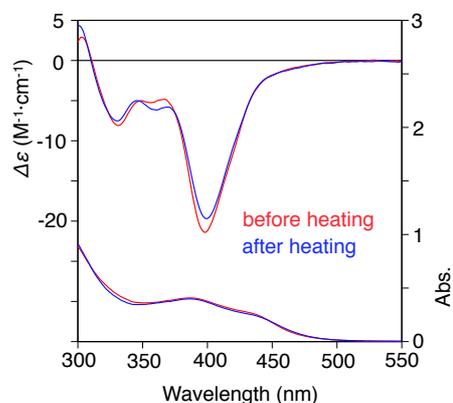


Figure 1. CD and absorption spectra of *h*-poly-1-TDAH in toluene before and after heating at 100 °C for 24 h.

[1] *Polym. Prepr. Jpn.* **2013**, *62*, 161. [2] *Polym. Prepr. Jpn.* **2014**, *63*, 5663.

Helical Structural Control of Poly(diphenylacetylene) Derivatives through Ion Pair Formation

Yuki KURIHARA, Daisuke HIROSE, Tomoyuki IKAI, Shigeyoshi KANO, Katsuhiro MAEDA (Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University, Kakuma-machi, Kanazawa 920-1192, JAPAN)

Tel: +81-76-234-4783, Fax: +81-76-234-4783, E-mail: maeda@se.kanazawa-u.ac.jp

(金沢大院自然) ○和田侑也, 高木遊学, 井改知幸, 前田勝浩, 加納重義

【緒言】我々はこれまでに、機能団の高集積化による特異な機能発現を目的として、優れた p 型半導体特性を示すことが知られるオリゴチオフエン(OT)ユニットを側鎖に高密度配列したらせん状ポリイソシアニドの合成に成功している¹。本研究では、OT ユニットの含有するアラニン由来イソシアニドモノマー(**1**)の鏡像体過剰率が、重合挙動や生成ポリマーのらせん構造形成に及ぼす影響について検討を行った。また、「光学活性な **1L**」と「グリシン由来のアキラルモノマー**2**」の共重合を行い、得られたポリマーのらせん構造形成能やキロプティカル特性についても詳細に検討を行ったので併せて報告する。

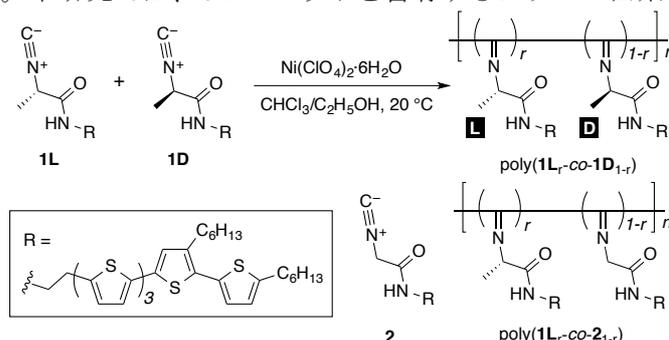
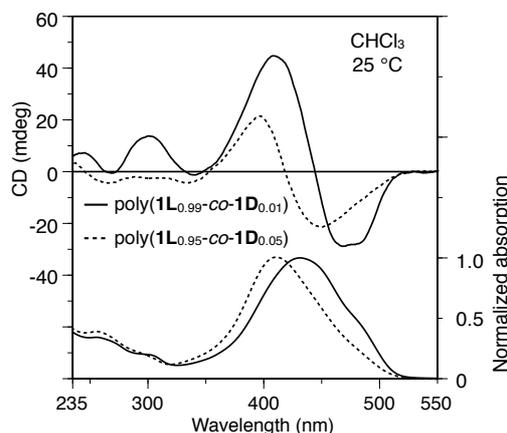


Figure 1. Synthesis of isocyanide-based copolymers.

【実験】アミド基を介して OT ユニットの導入したアラニン由来光学活性イソシアニドモノマー **1L**, **1D** 及びアキラルなグリシン由来イソシアニドモノマー**2** を合成し、ニッケル触媒を用いて共重合を行うことで、poly(**1L_r**-co-**1D_{1-r}**)及び poly(**1L_r**-co-**2_{1-r}**)を合成した (Fig. 1)。

【結果と考察】モノマー比 **1L/1D** = 99/1 の重合により得られた poly(**1L_{0.99}**-co-**1D_{0.01}**)は、300 nm 付近に正の CD 吸収 (L-アラニン部位を側鎖に有するポリイソシアニドが右巻きらせん構造を形成する際に示す特徴的なコットン効果)が明確に観測され、らせん構造を有していることが示唆された (Fig. 2)。一方、**1L** の割合を 95%に低下させた場合には(poly(**1L_{0.95}**-co-**1D_{0.05}**))、らせん構造に特有の 300 nm 付近の正の CD 吸収はほぼ完全に消失した。この結果は、モノマーのエナントマー組成比が得られるポリマーのらせん構造形成能に非常に敏感に影響を及ぼすことを意味している。おそらく、ホモキラルなユニットが連続的に配列することで、側鎖間の水素結合及びπ-πスタッキング相互作用が効率的に作用し、らせん構造の安定化に大きく寄与しているものと考えられる。Poly(**1L_r**-co-**2_{1-r}**)についても興味深い結果が得られたので詳細について当日報告する。

Figure 2. CD and absorption spectra of poly(**1L_{0.99}**-co-**1D_{0.01}**) and poly(**1L_{0.95}**-co-**1D_{0.01}**).1) Ikai, T.; Takagi, Y.; Shinohara, K.; Maeda, K.; Kanoh, S. *Polym. J.* **2015**, *47*, 625.

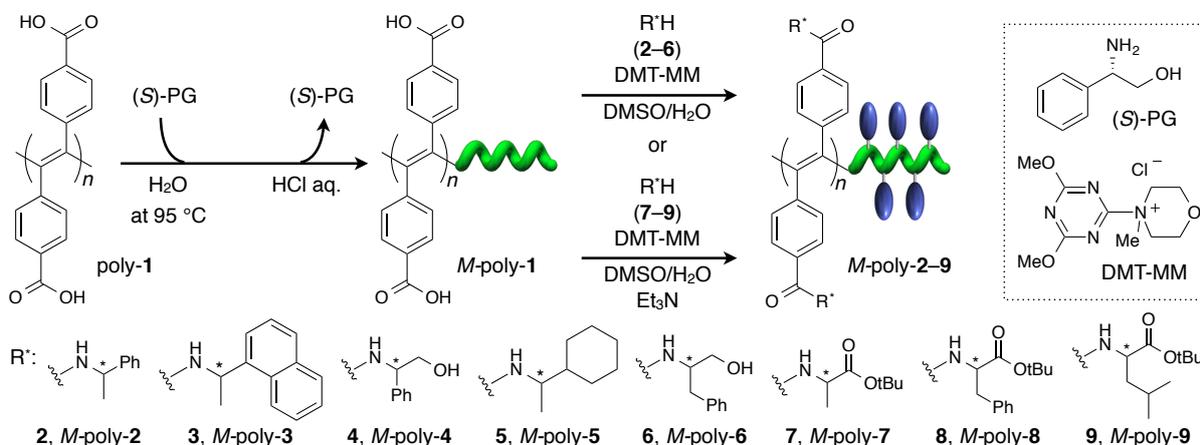
Synthesis of Amino Acid-Based Polyisocyanides Bearing Various Side Chains and Their Chiroptical Properties

Yuya Wada, Yugaku Takagi, Tomoyuki Ikai, Katsuhiro Maeda, Shigeyoshi Kanoh (Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University, Kakuma-machi, Kanazawa 920-1192, Japan

Tel: +81-76-234-4781, Fax: +81-76-234-4781, E-mail: ikai@se.kanazawa-u.ac.jp

(金沢大院・自然科学) ○山中健太郎, 前田勝浩, 井改知幸, 加納重義

【緒言】 医薬、農薬などの生理活性物質の中にはエナンチオマー間で薬効が大きく異なるものが多数存在している。したがって、簡便かつ正確にエナンチオマーの検出を可能にするキラリティーの識別方法の開発は極めて重要な課題となっている。一方、我々は最近、光学不活性なポリ(ジフェニルアセチレン)誘導体(**poly-1**) に光学活性アミンとの相互作用を介して一方向巻きらせん構造が誘起されるだけでなく、光学活性アミンを除去した後も、そのらせん構造が記憶として保持されることを見出している(**M-poly-1**) [1]。また、そのらせんキラリティーを保持したまま側鎖の化学修飾が可能であり、得られたポリマーを高速液体クロマトグラフィー用のキラリ固定相へと応用すると、様々なラセミ化合物の光学分割が可能となることも報告している[2]。本研究では、**M-poly-1** に様々なキラリアミンを反応させ誘導体化することで、導入したアミンのキラリティーを溶液の色調の違いや蛍光強度の違いとして識別可能であることを見出したので報告する。



【実験】 縮合剤に DMT-MM を用いて、DMSO/H₂O 混合溶媒中で、**M-poly-1** と(S)-または(R)-**2-9** を高分子反応させることによって、それぞれ(S)-または(R)-**M-poly-2-9** を得た。

【結果・考察】 DMF 中では、(S)-と(R)-**M-poly-2** はどちらも **M-poly-1** とほぼ同じ CD および吸収スペクトルを示したことから、側鎖に互いに逆の絶対配置の光学活性基を導入した後も、**M-poly-1** のらせんキラリティーが記憶として保持されていることが示唆された。興味深いことに、THF や CHCl₃ 中では、(S)-と(R)-**M-poly-2** は互いに著しく異なる CD および吸収スペクトルを示し、溶液の色にも明確な違いが観測された。また、蛍光発光の強度にも非常に大きな差が見られ、(R)-**M-poly-2** は(S)-**M-poly-2** の約 10% 程度の発光強度しか示さなかった。したがって、溶液の色と発光強度の違いから、側鎖に導入したアミンのキラリティーを目視で容易に識別することが可能であった。**M-poly-3-9** についても同様に、溶液の色の違いによって側鎖に導入したアミンのキラリティーを識別することが可能であった。

[1] *Polym. Prepr. Jpn.* **2013**, *62*, 161. [2] *Polym. Prepr. Jpn.* **2013**, *62*, 2675.

Colorimetric Chiral Recognition of Chiral Amines by Macromolecular Reaction with a Helical Poly(diphenylacetylene) Derivative

Kentaro YAMANAKA, Katsuhiro MAEDA, Tomoyuki IKAI, Shigeyoshi KANO (Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University, Kakuma-machi, Kanazawa 920-1192, Japan)

Tel: 076-234-4783, Fax: 076-234-4783, E-mail: maeda@se.kanazawa-u.ac.jp

(金沢大院・自然科学) ○清水祥・工藤知哉・井改知幸・前田勝浩・加納重義

【緒言】 グルコースは、天然に豊富に存在するバイオマス資源というだけでなく、複数の不斉中心が精密に制御されたキラル資源と捉えることもできる。しかし、これまでグルコース骨格を機能材料として応用展開する研究は限定的にしか行われておらず、その構造的特徴を活かした新材料開発が求められている。本研究では、バイオマス資源ベースのキラル新材料開発を目指し、“グルコースのキラリティーにより軸不斉が制御されたビフェニルユニット”を主鎖骨格に含有する新規 π 共役高分子を合成し、その高次構造形成挙動及び円偏光発光(CPL)特性について詳細な検討を行った。

【実験】 「グルコース連結型ビフェニルユニットを有するジエチニル化合物(**1**)」と「ジヨードピチオフェン(**BT**)」の菌頭-萩原クロスカップリングによる重合を行い、数平均分子量 (M_n) が1万程度の新規 π 共役高分子 poly-**1BT** を得た(Fig. 1)。

【結果と考察】 Poly-**1BT** の円二色性(CD)スペクトルをクロロホルム及びクロロホルム/アセトニトリル混合溶液中で測定したところ、共役主鎖骨格に由来する吸収領域(300-500 nm)に明確なコットン効果が観測された(Fig. 2)。また、アセトニトリルの割合が高くなるに連れて、吸収スペクトルにおける淡色効果及び CD 強度の著しい増大が見られた。0.01-1.0 mM の範囲でポリマー濃度を変化させても CD 及び吸収スペクトルにほとんど変化が見られないことから、溶媒の違いによるスペクトルの変化はポリマーの会合状態によるものではなく、一分子内のコンホメーション変化に起因するものと考えられる。おそらく、含アセトニトリル溶液中、poly-**1BT** はらせん様の高次構造を形成していると考えられる。Poly-**1BT** の CPL スペクトルを溶液及びフィルム状態で測定したところ、ポリマーのコンホメーション変化に起因して非対称性因子(g_{lum})が大きく変わることが分かった。特に、poly-**1BT** がらせん構造を形成するクロロホルム/アセトニトリル (6/4, v/v) 混合溶液から調製したフィルムは、 1.0×10^{-2} の比較的大きな g_{lum} 値が観測された。

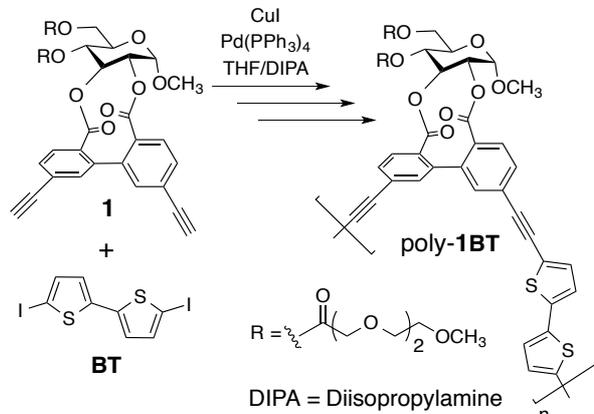


Fig. 1. Synthesis of poly-**1BT**.

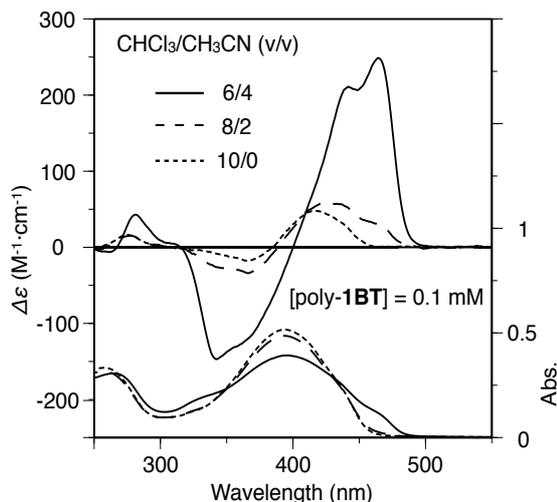


Fig. 2. CD and absorption spectra of poly-**1BT** in $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{CN}$ at 25 °C. $[\text{poly-1}] = 0.1 \text{ mM}$.

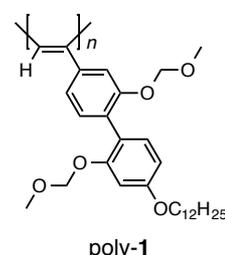
Synthesis of π -Conjugated Polymers Containing Glucose-Linked Biphenyl Units and Application to Circular Polarized Luminescence Materials

Syo SHIMIZU, Tomoya KUDO, Tomoyuki IKAI, Katsuhiro MAEDA, Shigeyoshi KANO (Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University, Kakuma-machi, Kanazawa 920-1192, JAPAN), Tel: +81-76-234-4781, Fax: +81-76-234-4781, E-mail: ikai@se.kanazawa-u.ac.jp

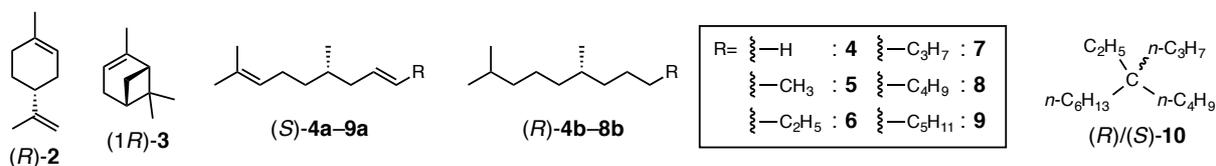
G14

ポリ(ビフェニルイルアセチレン)誘導体を用いた
キラル炭化水素のキラリティーセンシング(金沢大院・自然科学¹, 名大院・工²)○ 大越なつき¹, 下村昂平¹, 前田勝浩¹, 井改知幸¹, 加納重義¹, 八島栄次²

【緒言】側鎖に様々な官能基を有する光学不活性なポリアセチレン誘導体に、光学活性化合物との非共有結合的相互作用を介して一方向巻きに片寄ったらせん構造を誘起できることが見出されている[1]。我々は最近、動的軸性キラルなビフェニル基を側鎖に導入した立体規則性の光学不活性なポリアセチレン誘導体 (poly-1)が、アルコール、アミン、エステル、エーテルなど広範な種類の光学活性化合物のキラリティーに応答して一方向巻きに片寄ったらせん構造を形成することを見出している。さらに、poly-1に誘起されたらせんキラリティーが、光学活性化合物を除去した後も自動的に記憶として保持されることも報告している[2]。本研究では、poly-1へのらせん誘起・記憶の現象を利用したキラルな炭化水素のキラリティーセンシングについて詳細に検討した。



【結果・考察】 Poly-1の円二色性 (CD)スペクトルを様々なキラル炭化水素 (2, 3, 4a-9a, 4b-8b) 中で測定したところ、いずれの場合にもポリマー主鎖の吸収領域に一方向巻きに片寄ったらせん構造に由来する明確な誘起CDが発現した。また、構造の類似したキラル炭化水素 (4a-9aと5b-8b) の立体配置と誘起CDのコットン効果の符号の間には、良い相関が見られた。以上の結果から、poly-1が、非常に単純な構造の光学活性炭化水素の絶対配置を帰属するための有用なプローブとして機能することが示唆された。さらに、poly-1が示す「らせん誘起と記憶」の現象を利用することにより、ごく微量 (< 10 μL)のキラル炭化水素しか使用しない場合でも、そのキラリティーを高感度に検知可能であることが実証された。興味深いことに、poly-1は、ほとんど旋光性を示さないことからクリプトキラルな化合物として知られている第4級飽和炭化水素化合物9 (|[α]_D| < 0.001°) のキラリティーにも応答して一方向巻きに片寄ったらせん構造を形成し、明確な誘起CDを示した。



References

- [1] Yashima, E.; Maeda, K.; Iida, H.; Furusho, Y.; Nagai, K. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 6102-6211.
 [2] Shimomura, K.; Ikai, T.; Kanoh, S.; Yashima, E.; Maeda, K. *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 429-434.

Chirality Sensing of Chiral Hydrocarbons with a Dynamic Helical Poly(biphenylacetylene) Derivative

Natsuki OKOSHI¹, Kohei SHIMOMURA¹, Katsuhiko MAEDA¹, Tomoyuki IKAI¹, Shigeyoshi KANO¹, and Eiji YASHIMA²

¹Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University, Kakuma-machi, Kanazawa 920-1192, Japan, ²Department of Molecular Design and Engineering, Graduate School of Engineering, Nagoya University, Chikusa-ku, Nagoya 464-8603, Japan

Tel: +81-76-234-4783, Fax: +81-76-234-4783, E-mail: maeda@se.kanazawa-u.ac.jp

(金沢大理工) ○丸山圭佑・生越友樹・山岸忠明

[緒言] 当研究室が報告している Pillar[n]arene ($n = 5, 6$, Figure 1a)は、ベンゼン環がパラ位でメチレン結合した柱状の環状分子であり電子豊富な空孔を有している。固体状態の Pillar[5]arene (P5A)は、直鎖のゲスト分子を CH- π 相互作用によって選択的に吸着することが可能である。また P5A の 5 つのベンゼン環のうち 1 つをキノン化した Quinone-P5A (Q-P5A, Figure 1b)はベンゾキノン部位とベンゼン環部位で CT 錯体を形成し赤色を示している。この CT 錯体結晶にアルカン分子を蒸気吸着させたところ、直鎖のアルカン分子を吸着させた場合、固体の色が濃赤色から明赤色へ変化することがわかった。直鎖アルカン分子の吸着により結晶構造が変化し、それにより CT 錯体形成に変化が生じるためである。一方 Pillar[6]arene (P6A)は空孔サイズが大きく、P5A のように直鎖アルカン分子ではなく、より大きな分岐・環状アルカン分子を吸着することが出来る。そこで本研究では P6A の 6 つのベンゼン環のうち 1 つをキノン化させた Quinone-P6A (Q-P6A, Figure 1b and c)CT 錯体結晶に直鎖および分岐・環状アルカンゲスト分子を吸着させた。すると Q-P5A とは異なり、分岐・環状アルカンゲスト分子を吸着したときに色変化が見られたので報告する。

[実験] Figure 1d に示すように、内側のサンプル管に Q-P6A を 7 mg、その外側のサンプル管にゲスト分子 [cyclohexane, 2,2-dimethylbutane, 2,3-dimethylbutane, (+)-limonene, *n*-hexane]を 5 mL 入れ、アルカンゲスト分子蒸気の下 Q-P6A を 12 時間放置した。その後、固体の色の変化を確認し、 ^1H NMR により吸着の有無を確認した。

[結果と考察] Q-P6A にアルカンゲスト分子を吸着させたところ、分岐・環状アルカンゲスト分子では、固体の色が朱色から明赤色に変化したことがわかった(Figure 1e)。色が変化した固体の ^1H NMR 測定を行ったところ、Q-P6A 自身のピークとともに各ゲスト分子由来のピークが観測された。これより分岐・環状アルカンゲスト分子は Q-P6A に吸着され、色変化を誘起したと考えられる。一方 *n*-hexane を吸着させた Q-P6A は色の変化が見られず、 ^1H NMR 測定の結果 *n*-hexane のピークは観測されなかった。これは直鎖アルカンゲスト分子が Q-P6A に吸着されなかったため色変化が誘起されなかったと考えられる。

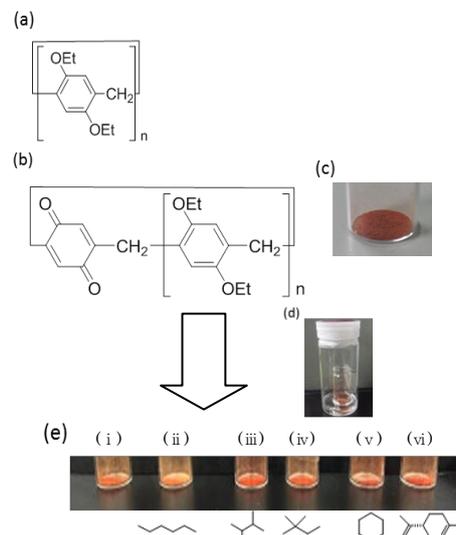


Figure 1. Chemical structures of (a) PnA [P5A ($n = 5$), P6A ($n = 6$)] and (b) Q-PnA [Q-P5A ($n = 4$), Q-P6A ($n = 5$)]. Photos of (c) Q-P6A and (d) the adsorption experiment, (e) Q-P6A (i) before and after the adsorption experiments under (ii) *n*-hexane, (iii) 2,3-dimethylbutane, (iv) 2,2-dimethylbutane, (v) cyclohexane and (vi) (+)-limonene vapor.

Molecular Sensor Using Supramolecular Assembly of Pillar[6]arene Derivatives.

Keisuke Maruyama, Ogoshi Tomoki, Tada-aki Yamagishi

Department of Nature Science and Technology, Kanazawa University, Kakuma-machi 920-1192, Japan

Tel: +81-76-234-4775, Fax: +81-76-234-4800, e-mail: ogoshi@se.kanazawa-u.ac.jp

(金沢大院自然) ○田村裕子, 生越友樹, 山岸忠明

[緒言] 当研究室が報告している Pillar[5]arene (**H1**, Fig. 1a,b)は、環の上下に反応性の高いフェノール性 OH 基を計 10 個持っており、これらをすべて官能基化することで様々な機能を持った環状分子を合成できる。例えば、常温で固体である **H1** にトリエチレンオキシド鎖を導入した Pillar[5]arene (**H2**, Fig. 1c) は側鎖の柔軟性によって常温で液体となり、水中で下限臨界共溶温度 (LCST) を示す。さらに、**H2** はゲスト分子を直接溶かし込むことができ、溶媒として用いると簡便で高収率なロタキサンの合成が可能であることが分かっている。^{1,2)} 今回、**H2** の側鎖にキラル部位を導入したキラル液体 Pillar[5]arene (**H3**, Fig. 1d) の合成に成功した。通常、Pillar[5]arene は置換基の位置から面性不斉による *pR* 体と *pS* 体が存在し、これらはユニットの回転により 1:1 の平衡状態にある (Fig. 2)。本研究では、**H3** はゲスト分子を包接すると側鎖の不斉炭素の影響でジアステレオマー過剰率 (d.e.) が増加することがわかった。そこで、**H3** へ軸分子 (**G1**) を直接溶かし込むことによりジアステレオ選択的な [2]ロタキサンの合成を試みた。また、**H3** の水溶液は LCST を示すことが分かり、水中でゲスト分子に応じた d.e. 及び曇点の変化を示したので併せて報告する。

[実験] [2]ロタキサン合成 **H3** (100 mg, 0.045 mmol) に **G1** (11.35 mg, 0.045 mmol) をバルク状態で溶かし込み包接錯体を形成させ、ストッパー分子 (29.18 mg, 0.135 mmol)、TBTA (26.10 mg, 0.0495 mmol)、Cu 触媒 (18.90 mg, 0.0495 mmol) を添加し、24 時間室温で攪拌した。反応混合物をシリカカラムで精製し、[2]ロタキサンを単離した (Fig. 2)。

[結果と考察] キラル HPLC を用いて単離した [2]ロタキサンのジアステレオマーの過剰率を見積もった (Fig. 3)。その結果、主に 2 つのピークが観測され (ピーク面積比 = 19 : 81)、それぞれ分取したものの CD 測定を行うとミラーイメージなスペクトルが得られた。これは、**H3** の側鎖の不斉炭素が Pillar[5]arene の面性不斉に影響を与え、ジアステレオ選択的に [2]ロタキサンを形成したためであると考えられる。

1) *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 20322-20325. 2) *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4577-4580.

Supramolecular Formation Using Liquid Pillar[5]arene with Chiral Amphiphilic Side Chains.

Yuko Tamura, Tomoki Ogoshi, Tada-aki Yamagishi (Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University, Kakuma-machi, Kanazawa 920-1192, Japan.)

Tel: +81-76-234-4775, Fax: +81-76-234-4800, e-mail: ogoshi@se.kanazawa-u.ac.jp

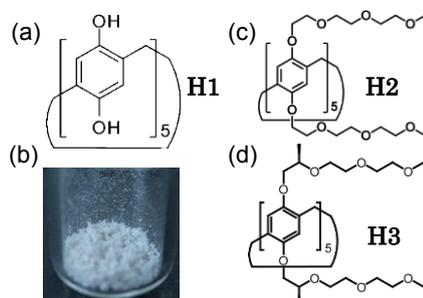


Fig. 1. Chemical structures of (a) **H1**, (c) **H2** and (d) **H3**. Photo image of (b) **H1**.

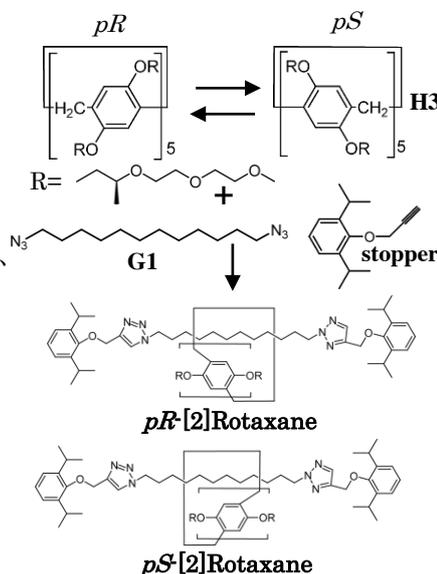


Fig. 2. Synthesis of [2]rotaxane.

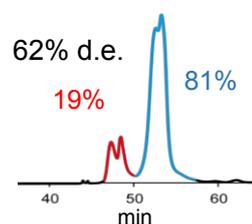


Fig. 3. Chiral HPLC trace of [2]rotaxane.

H01

RNA を素材とした c-di-GMP 蛍光センサー ：性能最適化とリボスイッチ機能解析への利用

(富山大院理工) ○犬塚早紀、松村茂祥、井川善也

Spinach は2011年 Samie R. Jaffrey らによって開発された 3,5-difluoro-4-hydroxybenzylidene (DFHBI) を認識する RNA である。DFHBI は Spinach RNA により特異的かつ強く分子認識され、その状態で蛍光が大幅に増強される。Spinach/DFHBI による蛍光システムの開発以降、Spinach を利用した RNA を素材とする蛍光センサーが報告されてきた。今回私たちは cyclic di-GMP (c-di-GMP) に応答して遺伝子発現を制御するリボスイッチ(Vc2-リボスイッチ)のリガンド認識部位と Spinach を組み合わせた c-di-GMP 蛍光センサーに注目し、性能の最適化を行った。最適化する上でリボスイッチのアプタマーと Spinach をつなぐリンカー部位の配列と、リボスイッチの立体構造に寄与する相互作用部位を変化させ、9 つの変異体を作製した。それぞれの蛍光特性からリンカー部位の安定性と相互作用部位の強さがそれぞれ c-di-GMP 蛍光センサーの能力に大きな影響を与えることが分かった。

上記の RNA センサーの応用として、c-di-GMP 蛍光センサーを利用して Vc2-リボスイッチの機能解析を行った。Vc2-リボスイッチはアプタマー領域(103 塩基)の構造と c-di-GMP の認識機構が詳細に研究されているものの、アプタマー領域のリガンド認識が下流配列 (約 110 塩基) に伝えられる機構は未解明である。今回は野生型の Vc2-リボスイッチのアプタマーをもつ c-di-GMP センサーを利用し、c-di-GMP の結合能力が未知の変異体リボスイッチのアプタマー部位をアナライトとして、その c-di-GMP との親和性を簡便に評価する方法を開発した。蛍光センサーとアナライト間で c-di-GMP を競合して結合させ、変異体アプタマー間の c-di-GMP 結合能の違いをセンサー RNA の蛍光量の減少度を指標に評価することに成功した。

Improvement and application of RNA-based fluorescent biosensors for c-di-GMP

Saki Inuzuka, Shigeyoshi Matsumura, Yoshiya Ikawa

Department of Environmental Applied Chemistry, University of Toyama, Toyama 930-8555, Japan

Tel: 076-445-6640, e-mail: m1541202@ems.u-toyama.ac.jp

H02

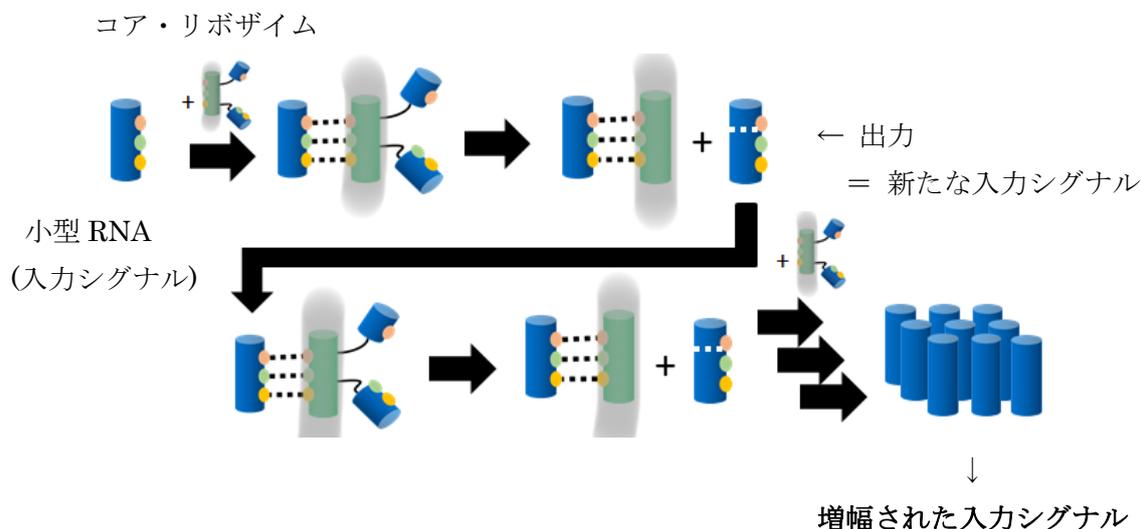
スプライシング・リボザイムを基盤としたシグナル 増幅型 RNA デバイスの構築

(富山大院理工) ○清岡隆司, 松村茂祥, 井川善也

リボザイムを含む機能性 RNA は核酸ナノテクノロジーにおける有望な分子パーツであるが、そのほとんどはアプタマーや小型リボザイムなど、比較的単純な構造をもつ分子であった。一方で大型リボザイムは分子改変の難易度は高いものの、その高度な機能構造のテクノロジー応用は魅力的である。特にグループ I (GI) リボザイムは、そのモジュール型の分子構造から人工改変が比較的容易であり応用利用が期待できる。

GI リボザイムがコア・リボザイムと小型アクチベータ RNA に分割できる構造特性を応用し、小型 RNA を分子シグナルとして利用した「シグナル増幅型 RNA デバイス」の構築を検討した。コア・リボザイムのエキソンが小型 RNA を分断化した前駆体 RNA を準備し、分子シグナルである小型 RNA を添加する。これにより、二分子型リボザイムによるスプライシング反応が誘導され反応産物として小型 RNA が生産される。反応産物の小型 RNA が次のスプライシング反応をさらに誘導することで、プロセスが繰り返されれば、少量の入力シグナルが多量のシグナルを産生する「シグナル増幅」が行われることになる。

本発表では、GI リボザイムの P5 アクチベータ RNA 配列をエキソンとして利用した RNA 前駆体の分子デザイン、回路の作動を確認するために必要な生化学実験のデザインと結果、アクチベータ誘導型スプライシングを介したシグナル増幅反応の結果や作動効率、今後の展望などについて報告する。



Construction of a Signal Amplification RNA Device Based on a Self-Splicing Ribozyme

Ryuji Kiyooka, Shigeyoshi Matsumura, Yoshiya Ikawa

Graduate School of Science and Engineering, University of Toyama, Toyama 930-8555, Japan

Tel: 076-445-6640, e-mail: m1541204@ems.u-toyama.ac.jp

H03

種々の界面活性剤による膜ダイナミクスと作用機構の解析

(北陸先端大・バイオ)○下川 真司, 下川 直史, 辻野 義雄, 高木 昌宏

【背景】界面活性剤の刺激性評価法に、ウサギに点眼し炎症度を測るドレイズ試験法があるが、誤差や動物愛護の視点から、代替法の開発が望まれている。本研究の目的は、リン脂質で構成される生体模倣膜・細胞サイズリポソームが起こす形態変化を利用し、定量性の高い界面活性剤の刺激性評価法を確立すること、そして、代替法開発を通して皮膚刺激の発生メカニズムについて考察することである。

【方法】不飽和リン脂質 Dioleoyl-Phosphatidylcholine(DOPC)と蛍光色素 Rhodamine-DHPE を用いて、静置水和法で細胞サイズリポソームを作製した。評価対象として、両性(高刺激性 TritonX-100・低刺激性 Tween20 等 3 種)、アミノ酸系(低刺激性・陰イオン性 7 種)の界面活性剤を使用した。共焦点レーザー顕微鏡を用い、界面活性剤添加後のリポソームの形態変化を観察した。

【結果・考察】両性界面活性剤(高刺激性)の TritonX-100 をリポソームに添加した場合、リポソーム膜は、余剰表面積を増加させた後、膜の末端から可溶化した。一方、両性界面活性剤(低刺激性)の Tween20 をリポソームに添加した場合、リポソームは収縮した後、小胞を形成し、可溶化まで長い時間を要した。「最小の刺激」として分類される界面活性剤であっても、濃度に応じた刺激性の差により、ダイナミクスに違いが現れた。これらの結果を順位付けすることで、リポソームを用いた刺激性評価法により「最小の刺激」をさらに細分化できることと、刺激性発生メカニズム解析の可能性が示唆された。

Evaluation of irritation by surfactants based on membrane dynamics

Shinji Shimokawa, Naofumi Shimokawa, Yoshio Tsujino, Masahiro Takagi

Materials Science school, Japan Advanced Institute of Science and Technology, Ishikawa 923-1292, JAPAN

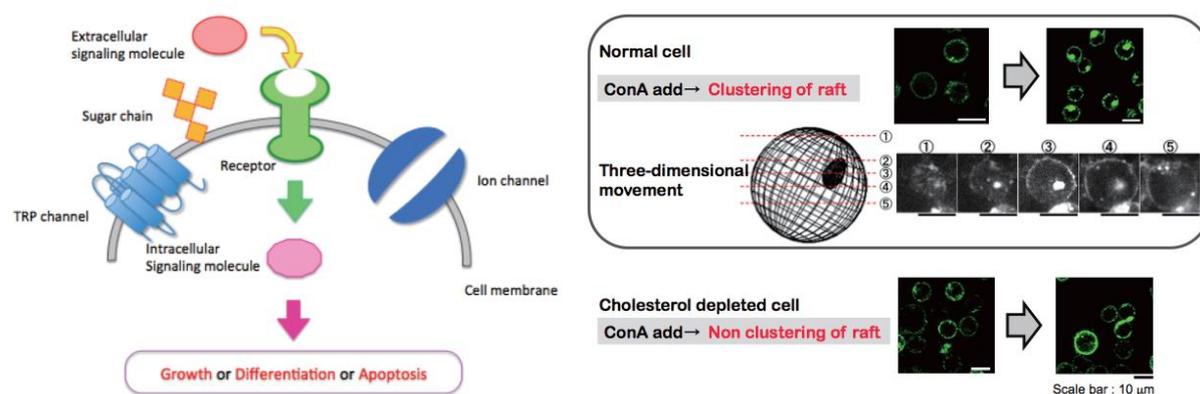
Tel: 0761-51-1650, e-mail: s1430038@jaist.ac.jp

(北陸先端科学技術大学院大学) ○大久保由布、藪内里実、白京玉
星野邦秀、辻野義雄、下川直史、高木昌宏

【目的】細胞膜にはラフト領域が存在し、細胞内信号伝達に重要である。我々は、細胞分裂を促進するレクチンの ConA 存在下で、T 細胞のラフトが、細胞膜を支えるアクチンと共に、微小管に沿って細胞内部へ集積する様子を観察し、信号伝達に細胞骨格が重要であると明らかにした。しかし温度がラフトを介した信号伝達や細胞骨格に及ぼす影響は明らかではない。そこで本研究では、温度がラフトとアクチンに与える影響を調べ、T 細胞の細胞内信号伝達におけるラフト集積との関係を明らかにすることを目的とした。

【方法】ラフト領域の可視化は CT-B、アクチンの可視化は Rhodamin Phalloidin を用いた。温度コントローラーにより、温度を調節して(23°C - 37°C)、ConA を添加し、共焦点レーザー顕微鏡で観察した。

【結果・考察】ConA 非存在下で、温度が低いほど膜上のラフトの蛍光強度は高く、膜流動性の温度依存性が認められた。アクチンの重合は、37°C に近づくほど安定であった。ConA 存在下では、ラフトの内部への移動と集積が観察でき、集積したラフトの蛍光強度は 33°C で低かった。アクチンは、27°C 以上ではラフトと共に内部で集積したが、27°C 以下ではラフトのみが集積した。以上より、ラフトの集積には 2 種類のメカニズムが考えられ、27°C 以下の低温での、アクチン重合度に関係ないラフト安定性のみに依存したメカニズムと、27°C 以上の高温での、アクチン重合度に依存したメカニズムが示唆された。現在、ラフトの移動と微小管や膜流動性の関係について、検討を行っている。



Participation of temperature in lipid raft and cytoskeleton of T cell

○Yufu Okubo, Satomi Yabuuchi, KeangOk Baek, Kunihide Hoshino, Yoshio Tujino, Naohumi Shimokawa, Masahiro Takagi

Materials Science school, Japan Advanced Institute of Science and Technology, Ishikawa 923-1292, JAPAN

Department of Environmental Applied Chemistry, University of Toyama, Toyama 930-8555, JAPAN

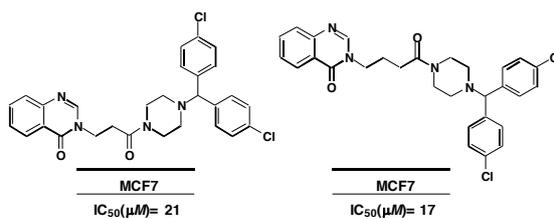
Tel: 0761-51-1656, e-mail: s1430016@jaist.ac.jp

(1 富山高専, 2 長浜バイオ大, 3 富山県大工, 4 名大物国セ)

○萩中和斗¹, 後藤道理¹, 水上民夫², 戸出久栄¹, 川崎正志³, 尾山公一⁴

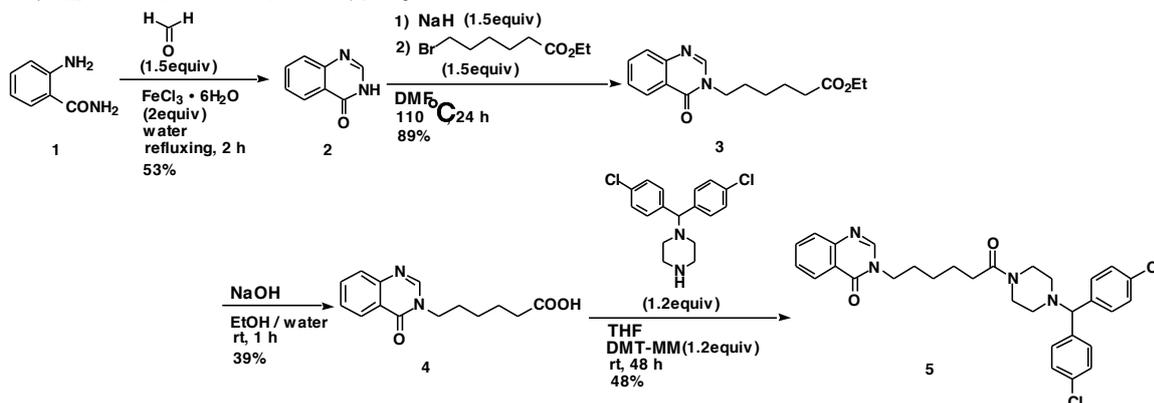
【緒言】 本研究は、先行研究である「フタラゾン誘導体の合成と生物活性の発現」に関する研究で合成したフタラゾン誘導体と本研究で合成するキナゾリノン誘導体間で乳癌細胞(MCF7)と子宮頸癌細胞(HeLa)に対する IC₅₀ に差異が観察されるか否かを検討するものである。昨年度までの結果では、合成した 16 種類のキナゾリノン誘導体の殆どに細胞毒性発現が観察されたが、フタラゾン誘導体との活性比較では大きな差異は観察されなかった。これまでは、メチレン鎖が 2 と 3 のキナゾリノン誘導体を合成し、細胞毒性の検討を行ってきた。例を右図に示す。メチレン鎖が 2 の誘導体に対し、3 の誘導体は細胞毒性がやや強くなっている

が、フタラゾンでは逆であった。今年度は、メチレン鎖を伸長、短縮させることにより細胞毒性の強弱に影響を及ぼすか否かの検討と、フタラゾン誘導体との活性比較を行うことにした。



【方針】 標的化合物の合成は、先ず母核となるキナゾリノンを合成し、続いて母核中のアミド窒素上にアルキルカルボン酸型側鎖を導入後、側鎖末端のカルボキシル基と各種アミン類を縮合させる手法を採用した。縮合させるアミン類は、主としてベンジルピペラジン類とジフェニルメチルピペラジン類とした。合成完了化合物は、細胞毒性試験(MCF7 や HeLa 細胞に対する MTT アッセイ)に付すことにした。また、合成完了化合物を塩酸塩化したのち大腸菌(*E.coli*)および枯草菌(*B.subtilis*)に対する抗菌活性試験も行うことにした。

【実験】 キナゾリノン(2)およびキナゾリノン誘導体 5 は以下の手順で合成した。2-アミノベンズアミド(1)、ホルムアルデヒドおよび 3 価の塩化鉄・6 水和物を水中で加熱することにより、キナゾリノン(2)を収率 53%で得た。DMF 中、2 に水素化ナトリウムを作用させ脱プロトン化し、6-ブロモヘキサノ酸エチルを作用させることにより、エチルエステル体 3 を得た(89%)。続いて、3 をアルカリ加水分解に付すことにより、カルボン酸体 4 を得た(39%)。THF 中、4 と別途に合成した 1-[ビス(4-クロロフェニル)メチル]ピペラジンを DMT-MM を用いて縮合させることにより、標的化合物 5 を 48%の収率で得た。



【結果】 現在までに、28 種類の化合物の合成が完了しており、16 種類を細胞毒性試験に付した。キナゾリノンの MCF7 細胞に対する IC₅₀ は、131 μM であり、化合物 5 には細胞毒性は無いと判定された。抗菌活性試験は、10 種類の塩酸塩化誘導体について試験を実施する予定である。

Bioactivity of Quinazolinone Derivatives

Kazuto Haginaka¹, Michimasa Goto¹, Tamio Mizukami², Hisae Toide¹, Masashi Kawasaki³, Kin-ichi Oyama⁴

¹Department of Applied Chemistry and Chemical Engineering, National Institute of Technology, Toyama College

²Nagahama Institute of Bio-Science and Technology

³Faculty of Engineering, Toyama Prefectural University

⁴Chemical Instrument Facility, Research Center for Materials Science, Nagoya University

Tel:076-493-5459, Fax:076-493-5459, e-mail:goto@nc-toyama.ac.jp

H06

イオン環境を考慮したリポソームの構築と膜電位

(北陸先端MS) ○森 昌平, 下川 直史, 高木 昌宏

【背景・目的】

我々の体は無数の細胞から構成されている。細胞は様々な組成のリン脂質で構成されており、イオン環境も設定されている (Fig. 1) (table. 1)。その細胞は信号伝達を行うことにより様々な刺激を脳に伝える事ができる。この信号伝達は細胞が持つ電気的な性質のひとつである膜電位の変動によって操作されている。また膜電位は細胞膜と呼ばれる細胞を保護している膜が操作し、イオン環境の変化や膜自体の物性で変動する。細胞膜の主成分であるリン脂質は水中で自発的に二重膜等を形成する。その二重膜が球殻状に閉じた構造はリポソームと呼ばれ細胞のモデル系として広く用いられている。細胞の特性を理解する方法として、リポソームの物性を評価する方法がある。我々は手術で麻酔薬などの刺激を遮断する化学物質を用いているが、その効果を定量的に判断するためには動物実験などを通して知見を得ていた。そこでより安価で定量的な知見を得る代替法を検討した。

【方法】

中性のリン脂質 (DOPC) や負電荷を帯びたリン脂質 (DOPG) を用いて静置水和法にて構築する。構築した対象を相差・蛍光顕微鏡を用いて観察を行う。電位差感受性蛍光試薬による蛍光強度を画像解析より求め、膜電位を測定する。

【結果】

① 膜電位の発生について、

従来、膜電位は分割した系間で電気的な性質の偏りや何らかの刺激により発生する。しかしリポソーム構築時に同じ濃度で内外を仕切っているのにも関わらず、膜電位は発生した。

② 負電荷脂質 (DOPG) の役割

塩を含んだ系では、負電荷脂質を導入した膜は含まない系より蛍光強度が低い事から膜電位が低いことがいえる。そして負電荷脂質を含む系ではリポソームの膜電位を下げている事から、カリウムカチオンと相互作用し膜電位を操作している可能性がある。塩を含まない系では、負電荷脂質を導入した膜は含まない系より蛍光強度が高い事から膜電位が高い事がいえる。負電荷脂質を含むことにより、中性のリポソームではなくなり膜電位が発生することがわかった。

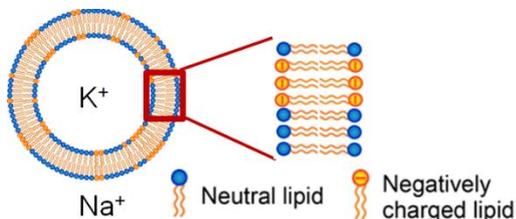


Table.1 細胞環境の詳細な塩濃度と負電荷脂質の含有量

Extracellular(外側)	Intracellular(内側)
[K ⁺] = 4 mM	[K ⁺] = 140 mM
[Na ⁺] = 145 mM	[Na ⁺] = 12 mM
負電荷脂質 12%	負電荷脂質 10%

Fig.1 細胞環境中の金属カチオンと脂質の種類

Construction of biometric liposome considering the ionic environment

Shohei Mori, Naohumi Simokawa, Masahiro Takagi

School of material Science, Japan Advanced Institute of Science and Technology, Isikawa 923-1292, Japan

TEL : 0761-51-1650 FAX : 0761-51-1650, e-mail: s1430072@jaist.ac.jp

H07 代謝物応答型・自己切断リボザイムのモジュール工学的解析

(¹富山大学理学部、²富山大学大学院理工学研究部)

○内藤卓人¹、井川善也²、松村茂祥²

グラム陽性菌である炭疽菌 (*B.anthraxis*) がもつ *glmS* リボザイムは、代謝物であるグルコサミン6リン酸 (GlcN6P) に応答して活性を発現する、自己切断リボザイムである。このリボザイムは GlcN6P の生合成に関わる遺伝子 (*glmS* 遺伝子) の上流に存在し、その遺伝子発現量を制御している遺伝子発現スイッチである。*glmS* リボザイムは、活性発現に必須のコア領域 (P1・P2・P2.1・P2.2の4つの部位からなる) と、活性に必須ではない周辺領域 (P3・P3.1・P4・P4.1の4つの部位からなる) で構成されている。また、周辺領域はコア領域の活性を補助する機能をもつと考えられている。

本研究では、上記のコア領域と周辺領域を物理的に分割し、2つの分子を混合することで活性を再構成させることが可能かどうか、解析した。分割の仕方が活性に影響を与えるため、(1) P3で分割したもの、(2) P3.1で分割したもの、(3) P3.1をP3に組み込んで分割したもの、の3種類を作製し、自己切断活性を評価した。その結果、3種類の全てにおいて活性の再構成が確認でき、かつそれぞれの活性は異なっていた。また、コア領域に隣接したP3システムの形成が切断活性に大きく寄与することが示された。

上記の結果は、分割した周辺領域を、リボザイムを活性化するためのアクチベーターとして用いることができることを示している。*glmS* リボザイムの本来の活性化因子であるGlcN6Pに加えて、アクチベーターRNAでも活性を制御可能となる。活性化因子を増やすことで、より精密かつ特異的に活性を制御可能な分子スイッチが構築でき、遺伝子工学のための有用なツールとなることが期待される。現在、アクチベーターRNAの更なる改良を目指して、P1とP4.1にテトラヒメナグループIリボザイムのループ・レセプター相互作用モチーフを導入した変異体を作製し、その機能を解析している。

Modular engineering and analysis of a metabolite-responsive self-cleaving ribozyme

Takuto Naito¹; Yoshiya Ikawa²; Shigeyoshi Matsumura²

(¹Faculty of Science, University of Toyama, ²Graduate School of Science and Engineering, University of Toyama)

Faculty of Science, University of Toyama, Toyama, 930-8555, Japan

Tell: 076-445-6640, e-mail: s1040221@ems.u-toyama.ac.jp

H08

GCGA ループを認識する新規な RNA モチーフ：

リボザイム活性を指標とした機能評価

(¹富山大学理学部, ²富山大学大学院理工学研究部)

○前島昂弥¹, 松村茂祥², 井川善也²

触媒機能をもつ RNA はリボザイムと称され、詳細に解析が進められている。リボザイムは複雑な三次構造を形成し、それは構造的に分割できるモジュールの集積体として構築されている。多くのリボザイムにおいて、ループやレセプターと呼ばれる構造モチーフがリボザイム全体の立体構造を固定し、活性発現に大きく寄与することが報告されている。本研究では、最近報告された GCGA ループに対応するレセプターを生化学的に解析した。

ループ・レセプターの特性を解析するためのプラットフォームとして、人工リボザイムである Designed and Selected Ligase(DSL)¹⁾を用いた。DSL の構造はループ・レセプターを含んでおり、触媒部位と基質認識部位を近接させ固定する、活性発現に必須の役割を担っている²⁾。この部分を GCGA ループとそれに対応するレセプター R(GCGA)-1 に入れ替えた変異体 DSL を作製し、リボザイムの活性を評価した。即ち、リボザイムの活性を測定することでループ・レセプターの相互作用の強さを定量できる。180 分間反応させた結果、約 60% の反応率を示した。この結果、GCGA ループを認識する RNA モチーフを新たな分子パーツとして利用できることが解明した。

現在、このレセプターの、GCGA 以外のテトラループに対する特異性や親和性の解析を行っている。本解析によりこの新規ループ・レセプターを RNA 合成生物学や RNA ナノテクノロジーにおける有用な分子パーツとして活用できるようになることが期待される。

A novel RNA motif that recognizes GCGA loop: Functional evaluation based on ribozyme activity.

Takaya Maejima¹; Shigeyoshi Matsumura²; Yoshiya Ikawa²

(¹Faculty of Science, University of Toyama, ²Graduate School of Science and Engineering, University of Toyama)

¹⁾De novo synthesis and development of an RNA enzyme

Yoshiya Ikawa, Kentaro Tsuda, Shigeyoshi Matsumura, and Tan Inoue

Proc Natl Acad Sci (2004) 101, 13750-13755

²⁾ Redesign of an artificial ligase ribozyme based on the analysis of its structural elements

Yoshiya Ikawa, Junko Matsumoto, Souta Horie & Tan Inoue

RNA Biol. (2005) 2, 137-42

Faculty of Science, University of Toyama, Toyama, 930-8555, Japan

Tell: 076-445-6599, e-mail: s1140230@ems.u-toyama.ac.jp

(北陸先端大院・マテリアル) ○望月 卓海、坂本 隆、藤本 健造

【緒言】

3-シアノビニルカルバゾールヌクレオシド(^{CNVK})を含む人工オリゴ DNA は、数秒の光照射により相補核酸中のピリミジン塩基と光架橋し、熱的に非可逆な 2 重鎖を形成する¹⁾。この塩基配列選択的な超高速光架橋反応は、細胞内遺伝子発現の光制御²⁾や熱的安定性の高い DNA ナノ構造の構築³⁾などへの応用が可能で、次代の核酸工学を支える基盤技術になりうると期待されている。最近、^{CNVK} のヌクレオシド骨格を D-トレオニール骨格に変換した新たな 3-シアノビニルカルバゾール誘導体を組み込んだ人工オリゴ DNA が、最大で ^{CNVK} の 8 倍の光反応効率を示すことが明らかとなり⁴⁾、この光架橋反応における光反応性人工塩基の骨格の重要性が示唆されている。そこで本研究では新たな骨格としてグリシドール(Gr)に着目し、これを含む 3-シアノビニルカルバゾール誘導体の合成を目的とした。

【方法・結果】

カルバゾールを出発原料とし、常法に従い 3 位をヨード化後、ヘック反応によりシアノビニル基を導入することで 3-シアノビニルカルバゾールを得た。これに(S)グリシドールを加え塩基性条件下、85°C で反応させることで、ジオールを有する 3-シアノビニルカルバゾール誘導体を得た。常法に従い 1 級アルコールの DMTr 化ならびに 2 級アルコールのアミダイト化を行うことで、DNA 自動合成可能なホスホロアミダイトモノマーを得た(総収率:16%)。DNA 自動合成機により 9 量体のオリゴ DNA(TGCAXCCGT; X = Gr)を合成し、HPLC による精製、MALDI-TOF-Mass スペクトルによる同定を行い、目的のオリゴ DNA を得た。以上より、グリシドール骨格を持つ 3-シアノビニルカルバゾールを有するオリゴ DNA の合成に成功した。合成法の詳細、ならびに相補的オリゴ DNA との光反応性について調べた結果について報告する。

【参考文献】

- 1). Y. Yoshimura, K. Fujimoto, *Org. Lett.*, **2008**, *10*, 3227
- 2). T. Sakamoto, A. Shigeno, Y. Ohtaki, K. Fujimoto, *Biomaterials Science.*, **2014**, *2*, 9, 1154
- 3). S. Nakamura, K. Fujimoto, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology.*, **2014**, *89*, 1086
- 4). T. Sakamoto, Y. Tanaka, K. Fujimoto, *Org. Lett.*, **2015**, *17*, 936

Synthesis and Properties of Novel DNA Photo-cross-linker

Takumi Mochiduki, Takashi Sakamoto, Kenzo Fujimoto

School of Materials Science, Japan Advanced Institute of Science and Technology, Asahidai, Nomi, Ishikawa 923-1292, Japan

Tel: 0761-51-1671, Fax: 0761-51-1671, e-mail: kenzo@jaist.ac.jp

(Sch. Mater. Sci., JAIST) ○Siddhant Sethi, Takashi Sakamoto, Kenzo Fujimoto

Site directed mutagenesis is a method for inducing specific and intentional changes to DNA sequence with the help of enzymes or other means. This method requires the use of synthetic primers and nucleotides. One of the methods is the use of two primers with a single complimentary base mismatch for use with a double stranded plasmid DNA. The primer-plasmid based methods for site-directed mutagenesis is a time-consuming and tedious process, and the use of enzymes makes it difficult to apply the method in cell. As the reaction that can edit the sequence of nucleic acids and that has a potential for cellular application, we previously reported photo-cross-link mediated cytosine to uracil transformation using 3-cyanovinylcarbazole modified oligodeoxyribonucleotide (ODN).¹ To demonstrate the ability of the method for site-directed mutagenesis of genomic DNA, in this study, plasmid DNA having point-mutated DsRed genome as the target DNA.

First, genomic DNAs (~700 bps) having two different types of point-mutated DsRed genome (Q66R (T174C), Y67C (T179C)) were prepared using general site-directed mutagenesis using plasmid DNA and PCR. These genomic DNA amplicons and the 3-cyanovinylcarbazole modified ODN having complementary sequence of mutated site were mixed, denatured, and then irradiated by 366 nm (56°C, 1 h) for cross-linking. After that, the sample was incubated for 1 h at 90°C, and then irradiated by 312 nm (80°C, 30 min) for splitting. The results of agarose gel electrophoresis showed that the band having lower mobility was appeared and disappeared after 366 and 312 nm irradiation, respectively, suggesting that the ODN clearly cross-linked and split by UV irradiation.

Next, to evaluate the mutagenesis after the ODN treatment, the resulting genomic DNAs after photo-splitting were amplified by PCR and digested using *Bsa*WI (for Q66R mutant) and *Tsp*RI (Y67C mutant). As these restriction enzymes act only toward mutant genomes, photochemical mutagenesis must decrease the amount of digested product. In the case of both mutants, the yield of digested product of PCR amplicon was significantly decreased by ODN and UV treatment of genomic DNA, suggesting that mutagenesis of the target mutant genomes was successfully caused through the photo-cross-linking, heating and photo-splitting process. As the results of the sequencing experiment of the amplicons after the photoreactions also indicated that point-mutated C was converted to U, we successfully demonstrated that our photochemical DNA editing method is applicable for the enzyme-free mutagenesis of genomeic DNA.

1. ChemBioChem 2010; ChemCommun 2010

Photochemical site-directed mutagenesis using 3-cyanovinylcarbazole modified oligodeoxyribonucleotide
Siddhant Sethi, Takashi Sakamoto, Kenzo Fujimoto

School of Materials Science, Japan Advanced Institute of Science and Technology, 1-1 Asahidai, Nomi, Ishikawa 923-1292, Japan Tel: 0761-51-1671, Fax: 0761-51-1671, e-mail: kenzo@jaist.ac.jp

(金沢大院.自然科学) ○榊原香奈, 和田直樹, 松郷誠一

【緒言】ミトコンドリア膜タンパク質である呼吸鎖複合体は、複数が会合して巨大な超複合体を形成して機能することが近年示されつつある¹⁾(Fig.1)。しかし、会合体の結合は弱く、分子サイズが巨大であるため、既存の界面活性剤を用いた手法では超複合体が一部解離してしまい、生理的な構造を十分に解明できない。フッ素系界面活性剤であるパーフルオロオクタン酸は、アクアポリン等の膜タンパク質をオリゴマー状態で抽出できることが報告されている²⁾。そこで本実験では、呼吸鎖超複合体を安定かつ効率よく抽出することを目的として、各種フッ素系界面活性剤を用いて抽出条件を検討した。

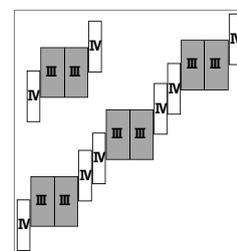


Fig. 1 The yeast respiratory strings model.

【実験】モデル生物としての酵母 (BY4741) を乳酸培地で 12 h 培養し、溶菌後ミトコンドリアを単離した³⁾。ミトコンドリアタンパク質に対して、任意の割合で各種界面活性剤を添加し、氷上で 20 分間静置した。その後、遠心分離して上清を HPLC 分析した。パーフルオロアルキル鎖長の異なる 3 種類のフッ素系界面活性剤 (C7~C9) および呼吸鎖抽出に汎用されるジギトニン (DG) を用いて実験し、結果を比較した。

【結果と考察】各フッ素系界面活性剤の臨界ミセル濃度 (CMC) は、それぞれ 80 (C7), 35 (C8), 8 (C9) mM であった。CMC 付近で処理すると、従来法である DG 処理と比べて C7~C9 のいずれにおいても抽出量が増大した (Fig. 2)。超複合体と想定される高分子量タンパク質 (溶出体積: 10~15 ml) のピーク面積を DG と比較したところ、C8 および C9 では約 6 倍、C7 では約 12 倍、抽出効率が向上した。また、DG では溶出体積 15 ml、C7~C9 では 11 ml 付近に 410 nm に吸収を持つピーク (Hem 由来) が観察された。このことより、フッ素系界面活性剤を用いると、DG を用いた場合とは異なる組成の超複合体が効率よく抽出されたことが示唆される。

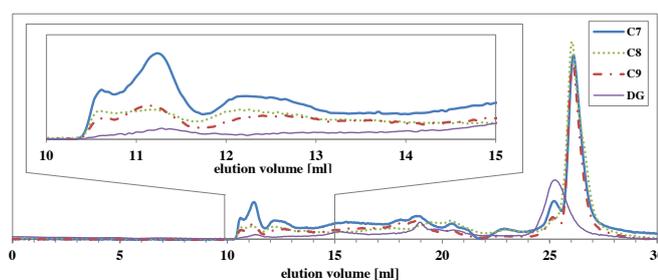


Fig. 2 The results of size exclusion chromatography of solubilized mitochondrial membrane proteins. Each peak was detected by the absorbance at 260 nm.

References

- 1) I. Wittig, H. Schägger, *Biochim Biophys Acta*. **2009**, 1787, 672 – 680.
- 2) Ramjeesingh M, Huan LJ, Garami E, Bear CE., *Biochem J*. **1999**, 342(Pt 1), 119–123.
- 3) H. Schägger, K. Pfeiffer, *EMBO J*. **2000**, 19, 1777-1783.

Improvement of yeast respirasomes extraction efficiency by using various fluorine-based surfactants.

Kana Sakakibara, Naoki Wada, Seiichi Matsugo

Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University, Kanazawa 920-1192, Japan

Tel:076-234-4808 , Fax:076-234-4829 , e-mail: k.sakakibara@stu.kanazawa-u.ac.jp

H13

RNA スプライシング活性の蛍光モニタリング： システムの開発と相互作用解析への適用

(¹ 富山大学理学部、² 富山大学大学院理工学研究部)

○古川愛梨¹、松村茂祥²、井川義也²

2011年にSpinachと呼ばれる特殊なRNA配列と、Spinach配列と結合し、結合状態のみ蛍光を発する有機分子（DFHBI）が報告された。Spinach配列を標的RNAに付加しDFHBI添加により標的RNAのみを可視化する方法が注目されている。本研究は自己スプライシング能力を持つグループIイントロンRNAをSpinach配列中に組み込むことで、RNAスプライシング活性を、Spinach配列の生成に伴うDFHBIの発光を利用して可視的に追跡することができるシステムの構築を目指している。

最初に報告されたSpinachの構造から蛍光機能に不要な部分を切り取った小型Spinach（Baby Spinach）を2つに分け、グループIイントロンRNAのエクソン部分にそれぞれ組み込んだリボザイムを3種類作成した。DFHBIを含む反応溶液中でスプライシング反応が起こると、エクソン部分のBaby Spinach断片が連結されると同時に、蛍光を発すると期待される。これらのリボザイムを用いてスプライシング反応時の蛍光量の変化の測定を行い、リボザイムの挿入位置がスプライシング活性（Baby Spinachの生成）に大きく影響することを見出した。3種の中で最もSpinach生成の効率が高いと考えられるリボザイムを用いて、リボザイムの3D構造形成に重要なループとレセプター相互作用の解析も行った。

RNAスプライシング活性を可視化することができれば、容易にその性能評価や分子の改良を行えるだけでなく、細胞内での働きも直接観察することができる。こうした技術はRNAの基礎生化学とバイオテクノロジー応用の両分野の発展に貢献できると考えている。

Fluorescence monitoring of RNA self-splicing activity: Development of an assay system and its application to ribozyme biochemistry

Airi Furukawa¹; Shigeyoshi Matsumura²; Yoshiya Ikawa²

(¹ Faculty of Science, University of Toyama, ² Graduate School of Science and Engineering, University of Toyama)

Faculty of Science, University of Toyama, Toyama, 930-8555, Japan

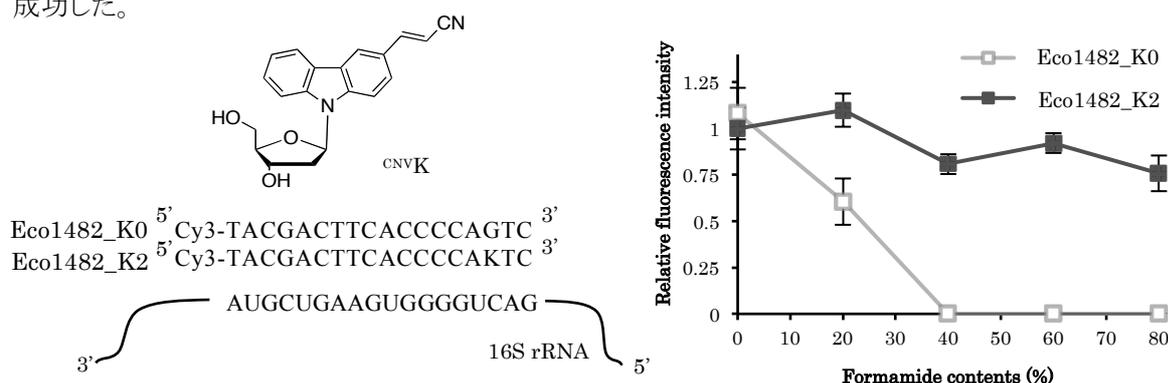
Tell: 076-445-6599, e-mail: s1240224@ems.u-toyama.ac.jp

(北陸先端大院・マテリアル) ○豊里 慧・坂本 隆・藤本健造

【緒言】 FISH (fluorescence in situ hybridization) 法では、蛍光標識オリゴヌクレオチドプローブの高い標的選択性を利用することで、細胞内の遺伝子をも特異的に定量・検出することが可能である。しかしプローブと標的核酸の結合が可逆的であるため、その検出精度や感度は洗浄条件や標的核酸の高次構造に大きく依存する¹⁾。そこで本研究では、相補鎖中のピリミジン塩基との光架橋能を持つ 3-シアノビニルカルバゾールヌクレオチド (CNVK)²⁾ を組み込んだ蛍光標識オリゴ DNA をプローブとし、FISH 法に応用することを検討した。CNVK を含むオリゴ DNA は数秒の光照射 (366 nm) で相補的 RNA と光架橋し、強固なヘテロ 2 重鎖を形成することが明らかとなっている。³⁾ これにより、洗浄条件に左右されない安定した蛍光染色、さらには通常染色が困難な高次構造をとる RNA に対しても、FISH による蛍光染色が可能になると期待される。

【実験】 既に報告されている大腸菌 16S rRNA を標的としたプローブライブラリー¹⁾ から染色性能の異なるプローブを選択し、これに CNVK を組み込んだ Cy3 修飾光反応性 FISH プローブを合成した。パラホルムアルデヒドで固定した大腸菌に対してこれらのプローブを添加、静置 (46°C, 4 時間) し、光照射 (366 nm, 60 秒) を行ったのちに、変性剤であるホルムアミドを含む洗浄バッファーで洗浄し、蛍光顕微鏡観察を行うことで光架橋及び染色性能を評価した。

【結果と考察】 蛍光顕微鏡による観察・解析の結果、光照射を行った場合にのみ、大腸菌内部に Cy3 由来の強い蛍光が観測されたことから、光架橋により安定な染色が可能であることが明らかとなった。また、標的の高次構造により通常の FISH では染色が不可能とされる配列のプローブを用いた場合にも、蛍光染色が可能であったことから、洗浄条件や標的核酸の高次構造に依存しない新たな FISH 法の開発に成功した。



1) B. M. Fuchs et al., *Appl. Environ. Microbiol.*, 1998, 64, 4973.

2) Y. Yoshimura, K. Fujimoto, *Org. Lett.*, 2008, 10, 3227.

3) A. Shigeno, T. Sakamoto, Y. Yoshimura, K. Fujimoto, *Org. Biomol. Chem.*, 2012, 10, 7820.

Development of a Novel Fluorescence In Situ Hybridization Method Using Photoreactive Oligonucleotide Probe Having 3-Cyanovinylcarbazole

Kei Toyosato, Takashi Sakamoto, Kenzo Fujimoto

School of Materials Science, Japan Advanced Institute of Science and Technology

1-1 Asahidai, Nomi, Ishikawa 923-1292, Japan

Tel: 0761-51-1671, Fax: 0761-51-1671, e-mail: kenzo@jaist.ac.jp

(北陸先端大院・マテリアル) ○川端勇人, 中村重孝, 藤本健造

核酸類の操作・検出・制御といった観点から可逆的光架橋反応は酵素を用いた核酸類操作と並び有用な手法の一つである。既に我々は高い光応答性を有する 3-cyanovinylcarbazole (CNVK)¹ の開発に成功している。この CNVK は 366 nm の光照射を数秒行うことによって相補的な DNA および RNA と架橋し、312 nm の光照射で開裂することが可能である。本架橋反応を利用した核酸類のケミカルシフトイメージング² やアンチセンス効果の光制御³ などが報告されている。しかし、光開裂反応において、加熱条件下で 312 nm という UV 光を照射する必要があり、全ての架橋体が開裂してしまうという問題点がアプリケーションへの応用を難しくしており、より緩和な条件での配列選択的な新規光開裂反応が求められている。我々は DNA 鎖交換反応に注目し、架橋点周辺を局部的に不安定にすることにより光開裂反応を誘起できるのではないかと考え、新規光開裂反応の開発を行った。

新規開裂反応は、Template と Passenger の架橋体に Invader を添加することで DNA 鎖交換反応を起こし、Invader が Passenger を引き剥がす力を熱の代わりとして用いることで開裂反応を誘起している。精製した CNVK を含む DNA および相補的な DNA の光架橋体を出発物質として DNA 鎖交換反応を用いた場合の光開裂率を変性 PAGE により解析した。その結果、光架橋体に対して 25℃ で 366 nm の光照射を行った際には開裂体は確認できない。一方、DNA 鎖交換反応を用いた場合には開裂体由来のバンドが確認でき、25℃ で 366 nm の光照射を 3 時間行うことによって 80% 程度の光架橋体が開裂していることが確認できた。また、CNVK を含む DNA に対して相補な配列を用いた場合にのみ光開裂反応が進行しており、本光開裂反応は高い配列選択性を有していることが確認された。以上の結果から、我々は CNVK を用いた光架橋体に対して、より緩和な条件かつ配列選択的な DNA 鎖交換反応を用いた新規光開裂反応の開発に成功した。

1. Y. Yoshimura, K. Fujimoto, *Org. Lett.*, **2008**, 10, 3227.
2. S. Nakamura, K. Fujimoto, *Chem. Commun.*, **2015**, 51, 11765.
3. T. Sakamoto, A. Shigeno, Y. Ohtaki, K. Fujimoto, *Biomater. Sci.*, **2014**, 2, 1154.

Development of the reversible DNA photo-crosslinking with cyanovinylcarbazole

Hayato Kawabata, Shigetaka Nakamura, Kenzo Fujimoto

School of Materials Science, Japan Advanced Institute of Science and Technology, 1-1 Asahi-dai, Nomi, Ishikawa, 923-1292, Japan

Tel: 0761-51-1671, Fax: 0761-51-1671, e-mail: kenzo@jaist.ac.jp

(北陸先端大院・マテリアル) ○長谷川大策, 坂本隆, 藤本健造

【序論】

細胞内あるいは生体内の複数の核酸を同時に検出・可視化することが可能となれば、生体における核酸の働きを理解する上で、重要な知見を得られるものと期待できる。しかし、現在多用されている蛍光性核酸プローブでは、そのシグナルの生体組織透過性の低さ、また、シグナルのブロードさ故に、生体内の核酸検出や複数の標的核酸の同時検出には不向きである。そこで我々は、シグナルが先鋭での生体組織透過性の高い¹⁹F NMRに着目し、これによる核酸検出が可能な分子プローブの開発を行ってきた¹。特に、最近開発に成功したビスベンズイミド骨格を有する¹⁹F NMRによる核酸検出プローブでは、プローブ結合部位周辺の塩基配列に依存したケミカルシフトを示し、異なる塩基配列を持つ核酸の同時検出が可能であることが明らかとなっている²。本研究では、このプローブのDNA構造解析への応用可能性を検証することを目的に、プローブ結合配列(d(AATT)₂)近傍に種々の特徴的な構造を持つdsDNAに対する¹⁹F NMRによる構造解析を試みた。

【実験】

標的dsDNAとしてステム部分にプローブ結合配列(d(AATT)₂)を含むヘアピンDNA (hpDNA) を準備した。これにフッ素修飾ビスベンズイミドプローブ (図1) を添加し、¹⁹F NMRを測定した ([Probe] = [hpDNA] = 10 μM in 50 mM Tris-HCl (pH 7.6), 100 mM NaCl)。プローブ結合部位のステム内の位置を変えた場合、突出末端構造にした場合、また、プローブ結合部位近傍にバルジ構造を配置した場合の¹⁹F NMRケミカルシフトの変化から、本プローブのDNA構造解析プローブとしての有用性を評価した。

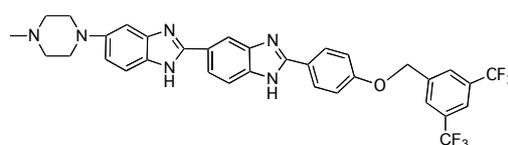


図1 使用したフッ素修飾ビスベンズイミドプローブの構造

【結果と考察】

プローブ結合部位を末端に近づけることで、平滑末端および突出末端のいずれの場合もケミカルシフトが変化した。また、平滑末端の場合と突出末端の場合で異なるケミカルシフトを示したことから、このプローブを用いて末端構造の違いを検出できることが明らかとなった。またプローブ結合部位近傍にバルジ構造を持つhpDNAの場合、通常の2重鎖構造の場合と異なる特徴的なケミカルシフトを示したことから、本プローブがバルジ構造の検出も可能な優れたプローブであることが明らかとなった。

1) T. Sakamoto, Y. Shimizu, J. Sasaki, H. Hayakawa, K. Fujimoto, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **21**, 303 (2011)

2) T. Sakamoto, D. Hasegawa, K. Fujimoto, *Chem. Commun.*, **51**, 8749 (2015)

Structural Analysis of DNA Double Strands Using Fluorine-modified Bisbenzimidazole Derivative

Daisaku Hasegawa, Takashi Sakamoto, Kenzo, Fujimoto

School of Materials Science, Japan Advanced Institute of Science and Technology, Asahidai, Nomi, Ishikawa 923-1292, Japan

Tel: 0761-51-1671, Fax: 0761-51-1671, e-mail:kenzo@jaist.ac.jp

(北陸先端大院・マテリアル) ○原田奈実・坂本隆・藤本健造

【緒言】

核酸の配列選択的光架橋反応は、核酸構造や遺伝子発現の光制御を可能とする有益な反応である。我々はこれまでに種々の核酸光架橋性の人工核酸塩基を開発してきており、5-カルボキシビニル-2'-デオキシウリジン (CVU) を用いた鑄型依存的な光ライゲーション反応¹や、3-シアノビニルカルバゾールヌクレオシド (CNV \mathbf{K}) を用いた配列選択的核酸クロスリンク反応²を報告してきた。特に、CNV \mathbf{K} を用いた核酸光クロスリンク反応は、秒単位の UV 光 (366 nm) 照射により相補的な核酸と光架橋し、また、312 nm の光照射により光開裂可能であることから、mRNA との光クロスリンクによる遺伝子発現の光制御³や RNA の塩基配列編集への応用が可能⁴である。しかしながら、これらの核酸配列選択的光架橋反応の詳細は不明な点も多く、特に光架橋の対象塩基の相補塩基の影響の詳細はあまり調べられてこなかった。そこで本研究では、光架橋対象塩基の相補塩基を変更し、その光架橋反応性を評価した。

【実験】

CNV \mathbf{K} を含むオリゴ DNA (5'AAATGCXCNVKACGTCCC3'; \mathbf{X} = A, 2-Aminopurine (2AP) or 2-aminoadenine (2aA)) とその相補的オリゴ DNA (GGGACGTATGCATTT; 太字は光架橋対象塩基) の等量混合溶液 (15 μ M in 50 mM Na-cacodylate, 100 mM NaCl (pH 7.4)) に光照射 (366 nm, 1600mW/cm²) した後、UPLC により光架橋反応速度を評価した。

【結果・考察】

光架橋対象塩基 T の相補塩基を A から 2AP に変更した場合に 1.6 倍の反応速度の加速が見られたのに対し、2aA に変更した場合には 0.5 倍の反応速度を示し、反応性が低下することが明らかとなった。2aA は T と 3 つの水素結合を形成することから、光架橋対象塩基とその相補塩基の水素結合が光架橋反応速度に大きく影響することが示された。

1) S. Ogasawara, K Fujimoto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 4512.2) Y. Yoshimura, K. Fujimoto, *Org. Lett.*, **2008**, 10, 3227.3) T. Sakamoto, A. Shigeno, Y. Ohtaki, K. Fujimoto, *Biomater. Sci.*, **2014**, 2, 1154.4) K. Fujimoto, K. Konishi-Hiratsuka, T. Sakamoto, Y. Yoshimura, *Chem. Commun.*, **2010**, 46, 7545.

Effect of the Environment Around the Reaction Site on the Photo-cross-linking of Photoresponsive Nucleic Acids

Nami Harada, Takashi Sakamoto, Kenzo Fujimoto

School of Materials Science, Japan Advanced Institute of Science and Technology, Asahidai, Nomi, Ishikawa 923-1292, Japan

Tel: 0761-51-1671, Fax: 0761-51-1671, e-mail: kenzo@jaist.ac.jp

H18

ビリルビンオキシダーゼのタイプ I Cu 部位に隣接する Trp396 の役割

(金沢大院・自然科学) ○奥田葉子, 片岡邦重, 櫻井 武

【目的】糸状菌 *Myrothecium verrucaria* 由来のビリルビンオキシダーゼ(BO)は、分子内に分光学的・磁氣的性質の異なる 3 種、4 個の銅を含むマルチ銅オキシダーゼである。BO は、肝機能検査薬として bilirubin の定量に利用されているが、その詳細な基質認識機構及び反応機構は未だ明らかとされていない。BO の結晶構造では、かさ高い疎水性残基である Trp396 が、電子受容部位であるタイプ I Cu(T1Cu)近傍の分子表面に位置し、基質結合ポケットの一部を形成していると考えられる。そこで本研究では、BO の基質認識と酵素反応における Trp396 の役割を明らかにすることを目的として、Trp396 を Ala, Phe, Thr, 及び Tyr にそれぞれ置換した 4 種類の変異体 W396A, W396F, W396T, 及び W396Y を作製し、変異導入による諸性質の変化を野生型 BO(WTBO)と比較した。

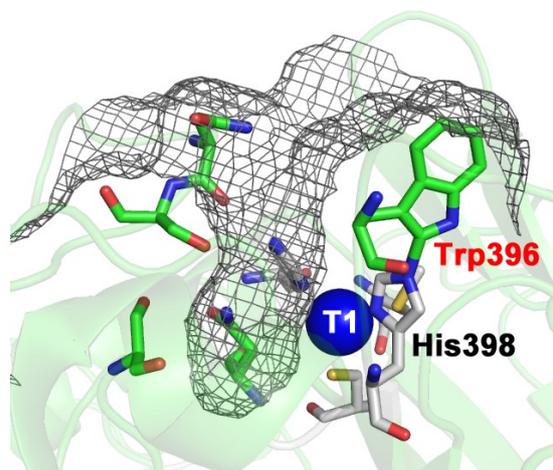


Fig.1 BO の T1Cu 近傍の基質結合ポケット

【結果・考察】

精製した W396A, W396F, 及び W396T 変異体の銅含有量を測定したところ、W396T では酵素 1 分子当たり 3.1 個と WTBO の 3.5 個と同等であったのに対し、W396A, F ではそれぞれ 2.2 個、1.8 個と銅含有量が低下し、50 %程度が銅を含まないアポ体と考えられる。W396A, F, T において酵素活性を検討したところ、いずれの変異体においても bilirubin に対する活性値が野生型の 10 %以下に大きく低下した。bilirubin を用いた速度論解析を行ったところ、3 つの変異体における bilirubin に対する k_{cat} 値が WTBO と比較して著しく低下したが、 K_m 値は WTBO と同様であった。このことから、Trp396 は bilirubin の基質認識には直接関与していないことが明らかになった。各変異体の T1Cu の酸化還元電位を測定したところ、W396A, F, T すべての変異体の T1Cu 電位が WTBO と比較して約 100 mV 負電位へシフトした。W396Y は現在解析中であるが、ABTS に対する活性が低下したことから、他の変異体と同様に T1Cu の電位が負側にシフトしていると考えられる。Trp396 と T1Cu 配位子 His368 の間に共有結合修飾が存在することが最近明らかになったことから、Trp396 は T1Cu 酸化還元電位の制御に重要な残基であると考えられる。今後は、His-Trp のリンケージと酵素機能の関係の解明に取り組む予定である。

The role of Trp396 located close to the type I Cu site in bilirubin oxidase

Yoko Okuda, Kunishige Kataoka, Takeshi Sakurai

Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University, Kakuma, Kanazawa 920-1192, Japan

Tel: 076-264-5683, E-mail: ykclps@gmail.com

H19

グループ I リボザイムの集積制御による RNA 正多角形の選択的形成と AFM 観察

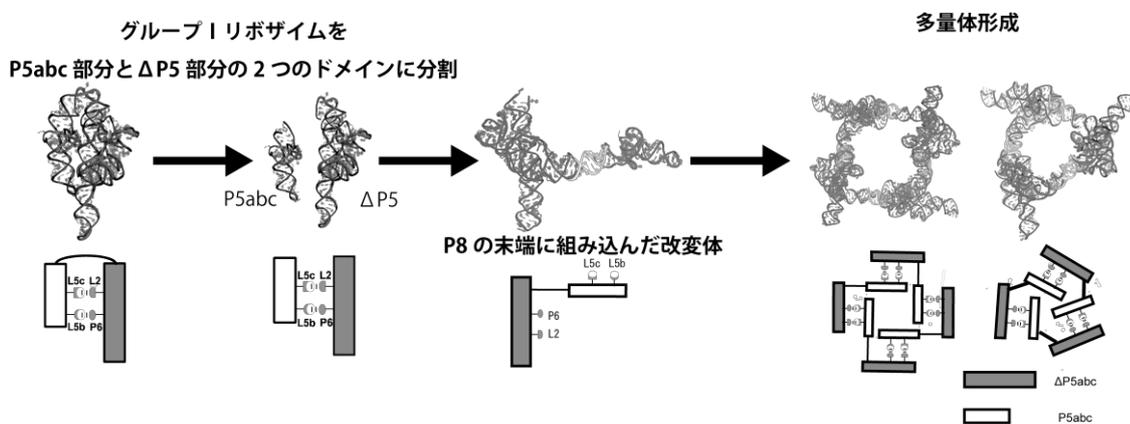
(¹富山大理,²富山大院理工,³京大 iCeMS,⁴京大院理)

○大井 宏紀¹・藤田 大介¹・鈴木 勇輝^{3,4}・杉山 弘^{3,4}・遠藤 政幸^{3,4}・松村 茂祥²・井川 善也²

RNA ナノ構造体の構築には、これまで主に 100 塩基未満の RNA 鎖が用いられてきた。細胞内の機能性 RNA で多く見られる 300~1000 塩基の鎖を用いた例はほとんどない。我々は約 400 塩基長の酵素活性を有する RNA 分子を用いて、機能を有する RNA 構造体(RNA 正多角形)の形成を行った。本研究ではテトラヒメナ由来 GI リボザイムを用いた。GI リボザイムは自らの活性で自身をイントロンとして切りだす反応を行う。

GI リボザイムをコア・リボザイム ($\Delta P5$) と P5abc の 2 つの構造モジュールに分割し、P5abc を $\Delta P5$ の P8 末端に組み込んだ。モジュールを再編成したリボザイムの $\Delta P5$ と P5abc は分子間でのみ相互作用できる。相互作用部を改変した人工リボザイムを系統的に設計し、その組み合わせによりリボザイムを選択的に集積させ、様々な構造の組み上げを可能とした。また、P5abc は $\Delta P5$ の酵素活性を活性化する機能を有するため、集積構造の形成に応じて酵素活性が発現するナノ構造体が構築できる。

本研究では複数の特異的相互作用部位の導入、相互作用界面の配向の制御により、最大 4 種のリボザイム・ユニットを集積させ、閉じた三量体と四量体の選択的形成を試みた。非変性ゲル電気泳動、原子間力顕微鏡によって多角形の形成を確認し、さらに集積に依存した触媒活性の発現も達成した。



Selective formation of ribozyme-based catalytic polyhedrons and their AFM analysis

Hiroki, Oi¹; Daisuke, Fujita¹; Yuki, Suzuki^{3,4}; Hiroshi, Sugiyama^{3,4}; Masayuki, Endo^{3,4}; Shigeyoshi, Matsumura²; Yoshiya, Ikawa²

(¹Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Toyama, ²Graduate School of Science and Engineering, University of Toyama, ³iCeMS, Kyoto University, ⁴ Graduate School of Science, Kyoto University)

Faculty of Science, University of Toyama, Toyama 930-8555, Japan

Tel: 076-445-6640, e-mail: s1240205@ems.u-toyama.ac.jp

H20

脱窒菌 *Pseudomonas stutzeri* 由来のピリン様タンパク質のフラボノール酸化活性

(金沢大院・自然科学) ○前田空人, Talitha Widiatningrum,
片岡邦重, 櫻井 武

【緒言】クピンスーパーファミリーに属するケルセチナーゼ（ケルセチン 2,3-ジオキシゲナーゼ）は、フラボノイドの一種であるケルセチンをデブシドと一酸化炭素に酸化分解する金属酵素である。ケルセチナーゼと同じクピンスーパーファミリーに属し、バイクピン構造を有する真核生物由来のピリンは、転写制御やアポトーシスに関与すると考えられている。また、カビはケルセチナーゼにより植物の根から分泌される抗菌性のケルセチンを無毒化している。一方、原核生物である脱窒菌 *Pseudomonas stutzeri* はピリン様タンパク質遺伝子を有することがわかっているが、その役割や構造などは不明である。

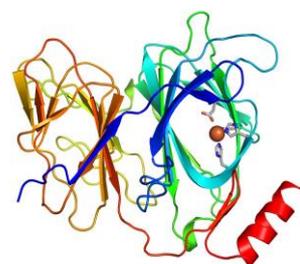


Fig. 1 Cu²⁺-結合 *P. stutzeri*
ピリンのモデル構造

これまでに本研究室では、ピリンのケルセチナーゼ活性の検討を目的として、脱窒菌 *P. stutzeri* Zobell 由来のピリン遺伝子を PCR 法によりクローニングし、*Brevibacillus* Expression System を用いて組換え体を菌体外発現することに成功したが、プロテアーゼ消化のため均一に精製できず、ケルセチナーゼ活性も高くなかった。そこで本研究では、*P. stutzeri* Zobell 由来ピリン遺伝子の大腸菌を宿主とする発現系を構築し、ケルセチナーゼ活性を検討した。

【方法及び結果】ピリン遺伝子の 5'末端に 6×His タグコード配列を連結した遺伝子をプラスミドベクター-pUC18 のマルチクローニングサイトに挿入し、発現ベクターを作製した。*E. coli* BL21(DE3)株をホストにピリンを菌体内発現させ、超音波破碎を行って得られた可溶性画分から Ni アフィニティークロマトグラフィー、ゲルろ過クロマトグラフィーを用いて組換え型ピリンを精製した。精製ピリンは、SDS-PAGE において計算分子量に相当する 31 kDa の単一バンドを与えた。本ピリンはアポ体として発

Table 1 フラボノイドに対するピリンの基質特異性

Flavonols	Relative Activity (%)		
	<i>P. stutzeri</i>	<i>A. flavus</i>	<i>P. olsonii</i>
Quercetin	100	100	100
Myricetin	460	85.7	<1
Fisetin	28	58.0	16.8
Galangin	~0	29.7	21.0
Kaemferol	~0	254	219
Luteolin	~0	—	0
Morin	~0	□ <1	0
Taxifolin	~0	—	0

現したので、1 mM の Cu²⁺を作用させてピリンをホロ化し、透析で過剰の Cu²⁺を除去した。ホロ体の分光学的、磁氣的性質を検討したところ、UV-Vis スペクトルでは 650 nm 付近に Cu²⁺の *d-d* 吸収帯が観察され、EPR スペクトルでは Type II Cu のシグナルが確認された。また、各種フラボノールに対するホロ体の反応性を調べたところ、カビ由来ケルセチナーゼとは異なる基質特異性を示し、ミリセチンに対して最も高い活性を示した。これは、ピリンとケルセチナーゼではフラボノイドの B 環ヒドロキシ基の認識能が異なることを示している。

Flavonol Oxidation Activities of the Pirin-like Protein from a Denitrifying Bacterium, *Pseudomonas stutzeri*
Sorato Maeda, Talitha Widiatningrum, Kunishige Kataoka, Takeshi Sakurai

Graduate School of Nature Science and Technology, Kanazawa University, Kakuma, Kanazawa 920-1192,
Japan

Tel: +81-76-264-5683, Fax: +81-76-264-5742, e-mail: skywalkman1229@gmail.com

H21

一価銅オキシダーゼ CueO のタイプ I 銅配位環境と酵素活性の相関
(金沢大院・自然科学) ○松田 奈々, 片岡 邦重, 櫻井 武

【序論】一価銅イオン(Cu⁺)を二価銅イオン(Cu²⁺)へ酸化・解毒する大腸菌の CueO はマルチ銅オキシダーゼ(MCO)の一種で、基質からの電子受容部位であるタイプ I 銅(T1Cu)と酸素の 4 電子還元部位である三核銅中心を持つ。基質 Cu⁺の結合部位(rCu)は T1Cu 部位近傍に存在し、ここに Cu²⁺が結合すると、基質と T1Cu 間の電子移動を仲介することにより活性が増大する。MCO の酵素活性は、主として基質から T1Cu への電子移動に支配され、T1Cu の酸化還元電位に依存することがわかっている。これまでに我々は、rCu 配位子の Asp439 を Ala に置換し、T1Cu 配位子 His443 と間の水素結合を切断した変異体(D439A)では、T1Cu 電位が 50 mV 正電位シフトするとともに ABTS 酸化活性が野生型酵素の 19 倍に増大することを明らかにした。極性が低い環境にあるほど銅中心の電位は正側にシフトすると期待されることから、本研究では、Asp439 を Val (V), Phe (F), Trp (W)に置換した変異体を作製し、配位 His の電子供与性を調節する水素結合の切断に加え、T1Cu 周辺の疎水的環境の増大が酵素活性に与える影響を検討した。

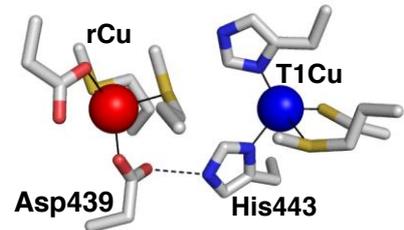


Fig.1 T1Cu と rCu 中心の構造

【結果と考察】3 種の変異体 D439V/F/W は、それぞれタンパク質当たり約 4 個の銅を含み、UV-Vis・EPR スペクトルが野生型酵素と一致することから変異導入による活性部位構造の変化はないと考えられる。サイクリックボルタメトリーにより変異体の T1Cu 電位を測定したところ、いずれの場合にも野生型酵素より正電位シフトしていた。有機基質に対する反応性は、疎水性の高いアミノ酸残基に置換した変異体ほど増大する傾向が見られ、この傾向は T1Cu 電位の正側シフトとほぼ一致していることがわかった。一方、rCu 配位子を置換したにもかかわらず、各変異体の Cu²⁺に対する親和性は野生型酵素と比べ大きく変化せず、Cu²⁺の存在下では ABTS, 2,6-DMP, *o*-PD, ADPA の酸化活性は増大しなかった。これらの結果は、439 位のアミノ酸残基が T1Cu の酸化還元電位や Cu²⁺を介する電子移動に関与するためと考えられる。

Table 1 Asp439 変異体の酵素活性と Cu²⁺に対する親和性

	Specific Activity (Unit / mg) ^{*1}						K _M (Cu ²⁺) (mM) ^{*6}
	ABTS ^{*2}		2,6-DMP ^{*3}		<i>o</i> -PD ^{*4}		
	-Cu ^{*5}	+Cu ^{*5}	-Cu ^{*5}	+Cu ^{*5}	-Cu ^{*5} +Cu ^{*5}		
WT CueO	0.47	5.7	~0	30	~0	66	0.14
D439A	9	5.9	~0	20	3.0	21	0.27
D439V	13	6.1	~0	12	1.7	13	0.18
D439F	11	5.4	~0	12	5.2	16	0.24
D439W	16	5.7	~0	10	7.2	17	0.20

*1: 0.1 M Sodium Acetate (pH 5.5)

*2: 2'-azino-bis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid), 6.0 mM

*3: 2,6-dimethoxyphenol, 10 mM

*4: *o*-Phenyldiamine, 5.0 mM

*5: In the absence (-Cu) or presence (+Cu) of 1 mM Cu (II)

*6: 0.1 M Sodium Acetate(pH 5.5), 10 mM DMP with varying amounts of CuSO₄

Correlation between the coordination

environment around the type I copper site in cuprous oxidase, CueO and its enzyme activities

Nana Matsuda, Kunishige Kataoka, Takeshi Sakurai

Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University, Kakuma-machi, Kanazawa 920-1192, Japan

Tel: +81-76-264-5683, Fax: +81-76-264-5742, e-mail: s0.hwln.p@gmail.com

H22

嫌気性細菌 *Clostridium beijerinckii* 由来の金属オキシダーゼの異種発現

(金沢大院・自然科学) ○江村紗也香, 原 唯歩, 片岡邦重, 櫻井 武

【序論】マルチ銅オキシダーゼ(MCO)は、低分子量ブルー銅タンパク質(クプレドキシン)に相同的なドメインで構成され、ドメイン数によって 2-domain 型, 3-domain 型, 6-domain 型に分類される。偏性嫌気性桿菌である *Clostridium beijerinckii* のゲノム DNA には 2-domain 型 MCO をコードする遺伝子が見つかっているが、その生理的な役割は明らかではない。これまでに行われた SLAC 等の 2dMCO の結晶構造解析やキャラクタリゼーションから、この 2dMCO がホモ三量体構造を取り、酸素還元反応を触媒する可能性が示唆されている。本研究では、*C. beijerinckii* の 2dMCO(CbLac) の機能解析のために大腸菌を宿主とする組換え型酵素(rCbLac)の発現系構築を行った。rCbLac の可溶性発現を目指し、可溶化タグであるマルトース結合タンパク質(MBP)を rCbLac の N 末端に融合させた MBP 融合型 rCbLac と、低分子量ユビキチン様修飾因子(SUMO)を N 末端に融合させた SUMO 融合型 rCbLac の可溶性発現を試みた。また、低温培養によりタンパク質合成速度を低下させ、穏やかに立体構造を形成させることによりタンパク質の溶解性の向上が期待できることから、低温培養による rCbLac 発現の検討も行った。

【実験方法及び結果・考察】 pE-SUMO ベクターの SUMO 遺伝子の下流に rCbLac 遺伝子を In-frame で連結し、pE-SUMO-CbLac を作製した。このプラスミドで大腸菌 BL21(DE3)株を形質転換し、形質転換菌を用いて培養温度、発現誘導物質濃度、銅濃度等の培養条件を検討した。この結果、37°C で培養した場合は SUMO 融合型 rCbLac は不溶性画分に発現し、可溶性画分には発現しなかった。そこで培養温度を 20°C または 15°C まで低下させると、可溶性画分及び不溶性画分の両方に SUMO 融合型 rCbLac の発現を確認した。可溶性画分についてモール塩を基質とするフェロオキシダーゼ活性を測定したところ、微弱な活性が観察された。そこで、培養温度を 15°C とし、3 mM の CuCl₂ を添加した LB 培地を用いて培養した形質転換菌の無細胞抽出液から、Ni-NTA アフィニティークロマトグラフィーにより SUMO 融合型 rCbLac の部分精製を行った。部分精製酵素を用いて、ABTS 酸化活性とフェロオキシダーゼ活性を測定したところ、反応系への Cu(II)の添加により活性が増大した。これは大腸菌 CueO や酵母の Fet3p などの金属オキシダーゼに特徴的な性質である。また、pMAL-C2 ベクターの MBP 遺伝子の下流に rCbLac 遺伝子を In-frame で連結し作製したプラスミド pMAL-CbLac で DsbC 高発現大腸菌 SHuffle 株を形質転換し、32°C で培養した場合、MBP 融合型 rCbLac は不溶性画分と可溶性画分の両方に発現した。今後、MBP 融合型 rCbLac について同様に性質を検討する予定である。

Heterologous expressions of the metal oxidase from an anaerobic bacterium *Clostridium beijerinckii*

Sayaka Emura, Yuiho Hara, Kunishige Kataoka, Takeshi Sakurai

Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University, Kakuma, Kanazawa 920-1192, Japan

Tel: + 81-76-264-5685, Fax: + 81-76-264-5742, email: emuhann@stu.kanazawa-u.ac.jp

(北陸先端大院マテリアル) ○関屋有希, Trinh Xuan Dai, 谷池俊明

[緒言] 今日、人口増加に伴う水不足が世界的に深刻な問題となっている。この問題を解消する手段として逆浸透 (RO) 膜を用いた海水淡水化が最も期待されているが、現状の RO 膜の生産性では今後ますます逼迫する水不足問題には対応出来ないものと予測される。RO 膜の材料としてポリアミドとポリスルホンからなる Thin Film Composite (TFC) 膜が主に使用されている。優れた RO 膜を開発するためには、膜厚の制御、膜表面や孔の設計、ナノ粒子とのコンポジット化など様々な因子を多角的に検討しなければならないが、材料あたりの評価時間が大きな障害となっている。そこで、本研究ではろ過及び膜性能の評価を自動・並列化した RO 膜評価システムを開発し、この問題の解決を図った。

[装置設計] 設計した RO 膜評価システムの概要を

Fig. 1 に示す。小型フィルターホルダーの並列化、及び、オンラインカメラを用いた自動計測によって膜評価のスループットの向上を目的とした。並列化において小型かつ軽量のフィルターホルダーの設計は必須であり、適用圧力・透過水量・性能評価の定量性を事前検討するために、市販 TFC 膜の性能を差圧を変えて測定した結果を Fig. 2 に示した。透過流速は圧力に応じて増加し、 $\phi 47$ mm を用いた場合、0.5 MPa で 30 ml の透過水量を得るために、前処理を含めると約 8 時間掛かった。10 並列にしたとき単一膜あたりの評価時間として 50 分が見込まれる。また、デッドエンド方式のホルダーを用いる場合、濃度分極による塩除去率の低下を考慮する必要があるが、フィルターホルダー内を攪拌することでこの問題に対処した。攪拌時、塩除去率は圧力に応じて増加し、1.0 MPa で約 80% となった。以上の検討結果から、アクリル製の軽量小型透明フィルターホルダー ($\phi 30$) を設計し、並列化を行った。当日は、調製した膜サンプルの結果と今後の装置開発の進捗について更に詳細な議論を行う。

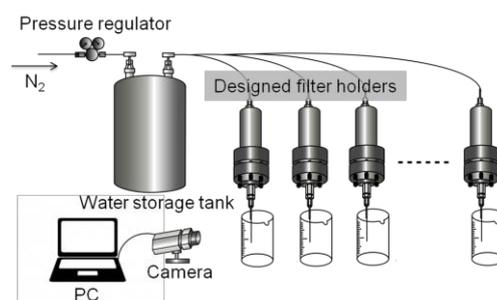


Fig. 1. Designed filtration device

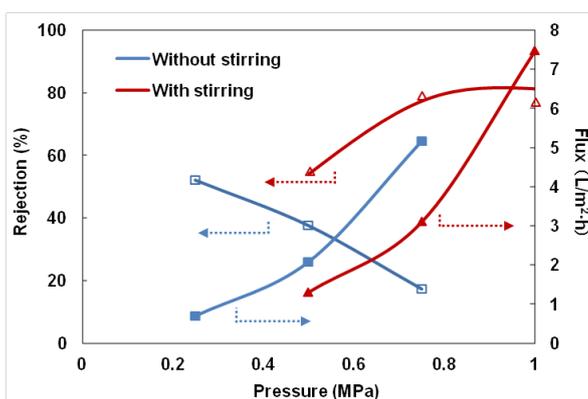


Fig. 2. Effects of filtration conditions on membrane performance

Development of filtration device for RO desalination membranes

Yuki Sekiya, Trinh Xuan Dai, Toshiaki Taniike

School of Materials Science, Japan Advanced Institute of Science and Technology, 1-1 Asahidai, Nomi, Ishikawa 923-1292, Japan

Tel: +81-761-51-1630, Fax: +81-761-51-1635, E-mail: s1430046@jaist.ac.jp

$^{211}\text{Rn}/^{211}\text{At}$ ジェネレータの原型としての シリンジ密封抽出系の構築

(金沢大理工¹、金沢大院自然²、原子力機構³、金沢大医薬保健⁴)

村上拳冬¹、○大江崇太¹、谷口拓海²、橋本和幸³、牧井宏之³、
西中一朗³、鷺山幸信⁴、横山明彦¹

【緒言】アイソトープ治療に用いる α 線放出核種として ^{211}At が注目されている。 α 線は LET が高いため、同一線量の β 線より高い治療効果が期待できる。しかし ^{211}At の半減期は 7.2h と短いため、核種製造施設から遠い場所での利用が困難である。そこで我々は、その親核種である半減期 14.6h の ^{211}Rn を製造し、娘核種の ^{211}At をミルクキングすることで遠隔地利用を可能とするジェネレータ技術の確立を最終目標とした研究を行ってきた。これまで、様々な手法を検討してきたが、溶媒中から ^{211}Rn が空気中へ放出することや ^{211}At が予想に反して抽出されないことなどの問題があった。本研究では、これらの問題点を改善することを目的とした密閉系のジェネレータとして、シリンジを用いたプロトタイプを作製し、溶媒抽出による ^{211}Rn から ^{211}At のミルクキングを試みた。

【実験】Bi を蒸着させた Al 箔に、日本原子力研究開発機構タンデム加速器の 7Li ビームを照射し、 $^{209}\text{Bi}(^7\text{Li},5n)^{211}\text{Rn}$ 反応によって ^{211}Rn を製造した。ターゲットから湿式分離法によって ^{211}Rn を抽出した後、アルカン溶液を予め空気を抜いたシリンジに入れ、一定時間放置して ^{211}Rn の壊変で生成する ^{211}At の成長を待った。その後、抽出を行うためにメタノールが入ったシリンジを連結して、二本のシリンジのピストンを交互に動かすことで2つの溶媒をよく混合した。混合後の各相を各々のシリンジに再度分離して、測定試料とした。各シリンジは Ge 半導体検出器で γ 線測定を行い、2 相間の ^{211}Rn の量を定量することで、分配比およびアルカン相からの損失量を求めた。一方、 ^{211}At の分配比については液体シンチレーションカウンター(Photon Electron Rejecting Alpha Liquid Scintillation, PERALS)により測定し ^{211}At の抽出率を求めた。非極性溶媒としてデカン、ドデカン、テトラデカンおよびヘキサデカン、極性溶媒としてメタノール、NaCl を飽和させたメタノール、N-ブロモスクシンイミド(NBS)添加メタノールを選択し、アルコール相に対するアルカン相中の ^{211}Rn 分配比の検討を行った。 ^{211}At の抽出はドデカンに対するメタノールおよび NBS 添加メタノールの条件で検討を行った。

【結果】 ^{211}Rn 分配比を確認した結果、図 1 のようになった。この図より炭素数の少ないアルカンのほうが ^{211}Rn の保持に優れ、ミルクキングに好ましいことがわかった。しかし、NaCl を加えた効果は分配比の上で、わずかであった。また、 ^{211}Rn をドデカンに捕集し、メタノール、NBS 添加メタノールにて抽出を行った時の At 分配比を確認した結果、表 1 のようになった。以上の結果から、NBS 添加メタノールによる At 抽出は非常に優れていることが分かった。今後は、メタノールの ^{211}Rn 分配をできるだけ減らし、アルカンに ^{211}Rn を残留させるような溶媒や系の検討が必要である。

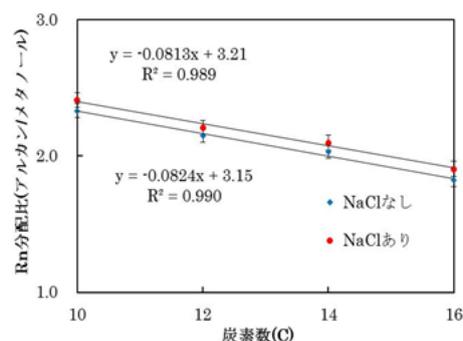


図 1 アルカンに対する Rn 分配比

表 1 ^{211}At の分配比

系	分配比
MeOH	0.64(1)
MeOH + NBS	37(1)

Extraction experiment in a closed system using syringes for a simulation of $^{211}\text{Rn}/^{211}\text{At}$ generator
MURAKAMI, K., OOE, S., TANIGUCHI, T., HASHIMOTO, K., MAKII, H., NISHINAKA, I.,
WASHIYAMA, K., YOKOYAMA, A.

(福井高専・環境システム工学¹, 金沢大学院・自然科学²)○川島尚大¹, 高山勝己¹, 高橋憲司²

1. 緒言

未利用バイオマスであるリグノセルロース系バイオマスの有効利用は環境問題を解決するための方法として注目されている。本研究ではイオン液体である 1-Ethyl-3-methylimidazolium acetate(図 1)を用いてバガスを前処理する際の最適な時間と温度を前処理後バガスの回収率、イオン液体分画リグニンの収率、セルラーゼ処理後の糖化率から検討することを目的とした。

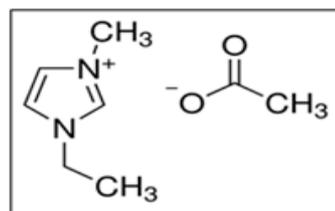


図 1. 1-Ethyl-3-methylimidazolium acetate

2. 実験

1-Ethyl-3-methylimidazolium acetate(関東化学) 50 g を所定の温度に加熱し、粉碎したバガス(粒径<250 μm)5 g を加えて 160 rpm で所定の時間攪拌した。イオン液体処理後、アセトン 50 wt%水溶液を 500 mL 加え、さらに室温で 1hr 攪拌した。その後、8000 rpm, 25°C で 10 分間遠心分離し、沈殿物を 50°C で乾燥して前処理バガスを得た。上澄み液はエバポレーター(200 Torr, 60°C)でアセトンを回収し、残留物(イオン液体, 水, リグニンからなる混合物)を 8000 rpm, 25°C で 10 分間遠心分離し、沈殿物を 50°C で乾燥してイオン液体分画リグニンを得た。

0.1 M 酢酸バッファー(pH5.0)20 mL に前処理バガス 0.12 g、セルラーゼオノヅカ 3S(ヤクルト社製)0.41 g、トルエン 0.2 mL を加え 50°C、120 rpm で 24 時間振とうした。反応後の糖化液中に含まれるグルコース濃度を液体クロマトグラフィー(TOSOH カラム: G-Oligo-PW)で分析した。

3. 結果・考察

図 2、図 3 に各種条件で前処理後のバガスの回収率とイオン液体分画リグニンの収率をそれぞれ示した。イオン液体による処理時間が長くなるにつれ、あるいは処理温度が高くなるにつれ前処理後のバガスの回収率は減少し、イオン液体分画リグニンの収率は増大することがわかった。図 4 に各種条件での前処理したバガスに対する糖化率を示した。前処理温度は 110°C、6 時間でほぼ最大(90%)となることがわかった。

これらの結果より、イオン液体分画リグニンの収率と前処理したバガスに対する糖化率を高め、かつ省エネルギーであるイオン液体処理の最適な条件は 110°C、6 時間と判断した。

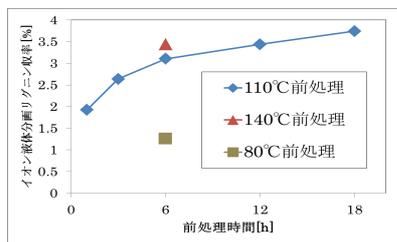


図 3. 各種条件でのイオン液体分画リグニンの収率

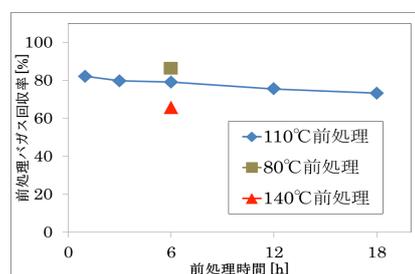


図 2. 各種条件での前処理後のバガス回収率

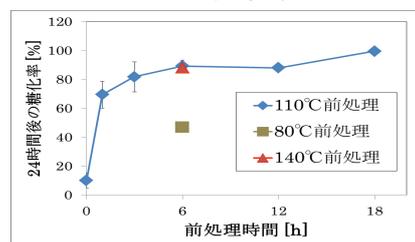


図 4. 各種条件で得られた前処理バガスの糖化率

Optimization of ionic liquid pretreatment conditions of bagasse

Naohiro Kawashima¹, Katsumi Takayama¹, Kenji Takahashi²

¹Fukui National College of Technology, Geshi, Sabae, Fukui 936-8507, JAPAN

²Kanazawa University College of Science and Engineering, Kakuma-machi, Kanazawa, Ishikawa, 920-1192, JAPAN. Tel: 0778-62-8294, Fax:0778 -62-8314, e-mail:takayama @fukui-nct.ac.jp

(金沢大院自然¹、金沢大学際セ²、金沢大理工³)

○酒井浩章¹、上杉正樹²、横山明彦³

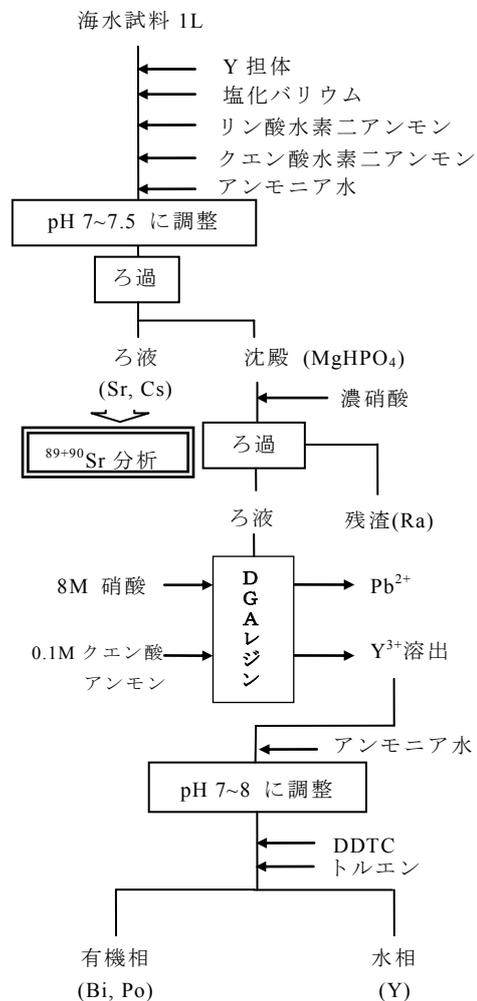
【はじめに】 福島第一原子力発電所事故において、ストロンチウム ^{90}Sr は、陸域への影響は少なかったが、冷却水に溶解したものが汚染水となり、地下への漏えいと海洋への放出が続いている。現在、海水中の ^{90}Sr の分析には文部科学省の放射能測定法が用いられているが、緊急時に対応できる迅速分離法という点においては改善が必要である。放射性ストロンチウムの迅速定量には、 ^{90}Sr を精製分離して ^{90}Sr の β 線を測定して直接的に定量する方法と ^{90}Sr の子孫核種 ^{90}Y の β 線を測定し、間接的に ^{90}Sr を定量する方法がある。本研究では、試料から Y を分離し直接 ^{90}Y を測定するために、リン酸マグネシウムに共沈した ^{90}Y を DGA レジン、及び DDTC を用いて精製することを試みた。また、Sr Rad Disk を用いた Sr の濃縮法による放射性 Sr の定量値 ($^{89}\text{Sr} + ^{90}\text{Sr}$) から、Y 濃縮法による ^{90}Sr の定量値を引くことにより、 ^{89}Sr が存在する場合の定量法についても検討を行った。

【実験】 ① ^{90}Y の分離・精製：Y の海水中の濃度は低く、その水酸化物やリン酸塩は水に不溶である。これをもとに右図の分離スキームを作製した。リン酸マグネシウムに放射性 Y を共沈濃縮させ、海水中の共存イオンと分離した。Y の精製には、DGA レジン、及び DDTC 溶媒抽出を行い、Y の測定を妨害する天然放射性核種(U, Po, Pb)の除去を行った。Y の挙動は ^{88}Y トレーサー(γ 線 1836keV)を用いて確認した。

② $^{89}\text{Sr} + ^{90}\text{Sr}$ 及び ^{90}Y の測定：液体シンチレーションカウンターを用いて、トルエンシンチに HDEHP を添加した抽出シンチレータによる測定を検討した。

【結果と考察】 ① ^{90}Y の分離・精製：図 1 の分離スキームによる ^{88}Y の回収率は、91%が得られ、分離時間は約 4.5 時間であった。DGA レジン、及び DDTC 溶媒抽出により、天然の放射性核種を除去することで迅速化を図ることが可能となった。

② ^{89}Sr と ^{90}Sr の定量： ^{90}Y により ^{90}Sr を定量した結果と Sr Rad Disk を用いた ^{90}Sr の直接測定による結果は良く一致した。また、 $^{89}\text{Sr} + ^{90}\text{Sr}$ を測定し、 ^{90}Sr の寄与を差し引くことで ^{89}Sr を定量できる。



Rapid Determination Method for ^{90}Sr in Seawater from ^{90}Y Measurement Through Yttrium Phosphate Coprecipitation and Purification with DGA Resin
Sakai, H., Uesugi, M., Yokoyama, A.

Grad. School Nat. Sci. Tech., Kanazawa Univ, Ishikawa 920-1192, Japan

Tel: 076-264-5746, e-mail: hiroaki.sak@gmail.com

(金沢工業大学) ○富樫良知、土佐光司

1. 緒言

ジャトロファはバイオディーゼル燃料(BDF)の原料として用いられるが、このジャトロファにはホルボールエステル(PEs)といわれる発がん性促進物質が含まれる。本研究では植物油中に含まれるリン脂質を取り除く脱ガム工程で、PEs がどのように変化するか調べることを目的とした。また、脱ガム工程で排出される脱ガム排水中に含まれる PEs の量、排水の COD_{Cr} を分析した。

2. 実験方法

ジャトロファ油を 80℃に温めた後、80℃の温水を加えて 10 分間攪拌した。遠心分離を行い脱ガム油と脱ガム排水を得た。この操作を 3 回行い、回収した脱ガム油と脱ガム排水、ジャトロファ原油の PEs 量を HPLC で測定し、排水の COD_{Cr} を測定した。

3. 実験結果

HPLC で測定した脱ガム油と排水の PEs 分析のクロマトグラムを図 1 に示す。クロマトグラムから脱ガム排水には PEs のピークが現れなかったため、PEs が含まれていないことが分かった。ジャトロファ原油と脱ガム油の PEs 量を図 2 に示す。PEs は排水中には検出されず、脱ガム処理によってわずかに減少した。このことから温水を加えて攪拌した際に加水分解によって PEs が減少したと考える。脱ガム排水の COD は 1200mg/L と高濃度であり処理が必要である。

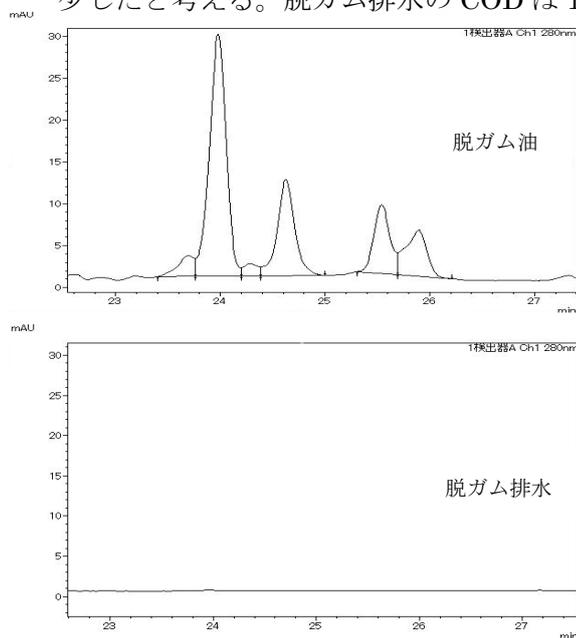


図 1 脱ガム油と排水のクロマトグラム

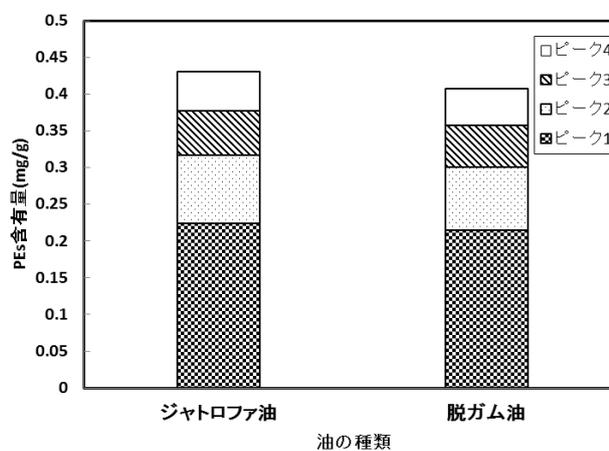


図 2 脱ガム油とジャトロファ原油の PEs 量

表 1 脱ガム排水の水質

試料	COD(mg/L)	濁度(mg/L)
脱ガム排水	1200	940

Behavior of phorbol esters in degumming of *Jatropha curcas* oil

Ryochi Togshi and Koji Tosa

Department of Applied Chemistry, Kanazawa Institute of Technology, Nonoichi Ishikawa 921-8501, Japan

Tel: 076-248-1100, e-mail: tosa@neptune.kanazawa-it.ac.jp

(富山大・水素研セ¹, 名大院・工², 核融合研³)○田口 明¹, 長岐友介¹, 米山優紀¹, 杉山貴彦², 田中将裕³

【緒言】 核融合炉施設では、低温水素酸化反応や水素同位体の化学交換反応に疎水性担体に担持した Pt 触媒の利用が計画されている。スチレン系ポリマーは高い疎水性を有し、これら触媒の担体材料として有望である。本研究では、多孔質ジビニルベンゼン (DVB) ポリマーに着目し、数 1,000～数 10nm の細孔を持つ DVB ポリマーの細孔径の合成条件を検討した。さらに DVB ポリマー担持 Pt 触媒の合成を行い、H₂ 酸化活性を評価した。

【実験】 DVB ポリマーはジメチルポリシロキサン (DMS), 1,3,5 - トリメチルベンゼン (4.20 mL), 2,2,6,6-テトラメチルピペリジン 1 - オキシド (0.03 g), ジビニルベンゼン (3.00 mL), 過酸化ベンゾイル (0.03 g), 無水酢酸 (0.02 mL) を出発原料とし、DMS 量を 0.31～0.37 mL に変化させて合成した[1]。Pt 担持は、PVP 保護した Pt ナノコロイドを用い、エタノール/ヘキサン洗浄により PVP 保護基を除去し、含浸法により担持 (1.0 wt%) した。H₂ 酸化反応活性は固定床流通式反応装置を用い、H₂ (0.2%) / 乾燥空気を用いて行った。

【結果】 合成した DVB ポリマーの SEM 写真を図 1 に示した。No.1 (図 1) では細孔径約 1,500 nm の網の目構造が確認できた[1]。網の目構造は DMS 添加量を減らすにつれて不明瞭になったが、それぞれ約 300 nm (No.2), 約 100 nm (No.3) のマクロ孔が確認できた。一方、DMS を用いない No.4 は、ポリマー粒子の凝集体であった。水銀ポロシメトリー測定の結果、No.1～3 のマクロ細孔径について、それぞれ 1,661, 299, 84 nm と決定した。これらの結果から、DMS を鋳型として、数 10nm 程度のマクロ孔を構築することが可能である事が分かる。No.3 ポリマーの Pt 担持触媒 (0.1 g) について、水素酸化反応を行った。その結果、反応温度 10.0, 50.0 °C における H₂ 転化率はそれぞれ約 40, 95 % が得られた。また、これら転化率は反応時間 2 時間後においてもほとんど減少しなかった。

本研究は核融合科学研究所の共同研究事業 (NIFS14KESA016, NIFS13KOBA029) において行われた。

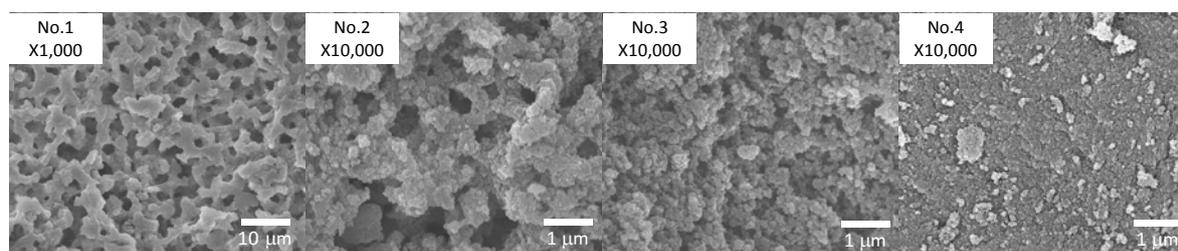


図1 0.37 (No.1), 0.35 (No.2), 0.31 mL (No.3) の DMS 及び DMS なし (No.4) で調製した DVB ポリマーの SEM 写真

[1] K. Kamamori 等, *Adv. Mater.* 2006, **18**, 2407.

Preparation of porous divinylbenzene polymers and their application for H₂ oxidation catalysts support
Akira Taguchi, Yusuke Nagaki, Yuki Yoneyama, Takahiko Sugiyama, Masahiro Tanaka
Hydrogen Isotope Research Center, University of Toyama, Toyama 930-8555, Japan
Tel: 076-445-6925, Fax: 076-445-6921, e-mail: atagu@ctg.u-toyama.ac.jp

(金沢工業大学) ○齊藤瑛美里, 土佐光司

1. 緒言

現在、浴室や台所用カビとり剤として次亜塩素酸ナトリウムが広く用いられている。しかしそれらはどれくらいの時間で効果が得られるのか明確に示されていない。そこで浴室に生育するカビとして代表的なアカカビおよびクロカビを用いて次亜塩素酸ナトリウムの殺菌効果の検討を行った。

2. 実験方法

消毒液には次亜塩素酸ナトリウム水溶液を使用した。火炎滅菌した白金耳を用いてカビを滅菌生理食塩水に懸濁し、菌液とした。この菌液の吸光度(660nm)を測定し、初期菌濃度を一定にした。100mL ビーカーに消毒液 49mL を量り取った。このビーカーに菌液を 1mL 加え、スターラーで混ぜながら反応させた。一定時間ごとに 1mL 取り、9mL のブイヨンに入れ反応を停止させた。必要に応じて希釈し、それぞれ 0.1mL を培地に塗抹した。恒温器 (26°C) に入れ培養 (アカカビは 3 日、クロカビは 5 日) 後、コロニー数を数え、菌数を求めた。

3. 結果と考察

0.1%次亜塩素酸ナトリウムによるアカカビの殺菌時間と菌数の変化を図 1 に、0.05%次亜塩素酸ナトリウムによるクロカビの殺菌時間と菌数の変化を図 2 に示す。アカカビは 80 秒以降、クロカビは 70 秒以降の菌の生育は見られなかった。どちらも消毒開始直後は大きな変化は見られなかったが、一定時間経過後に大きな菌数の減少が見られた。また、クロカビは菌懸濁液を作成した際大きな塊として浮遊していた。そのような塊は殺菌されにくく、60 秒以降の値はこの塊だった菌が残り観察されたのではないかと思われる。

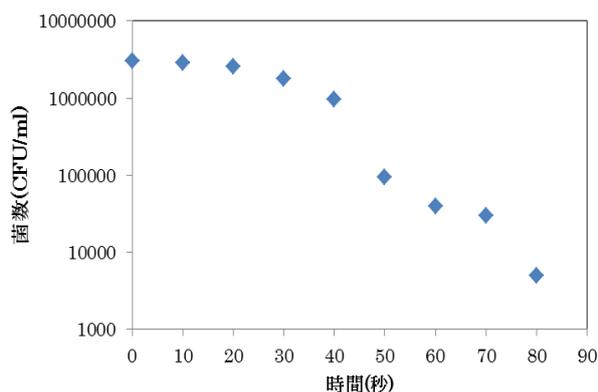


図 1 0.1%次亜塩素酸ナトリウムとアカカビの反応時間と菌数の変化

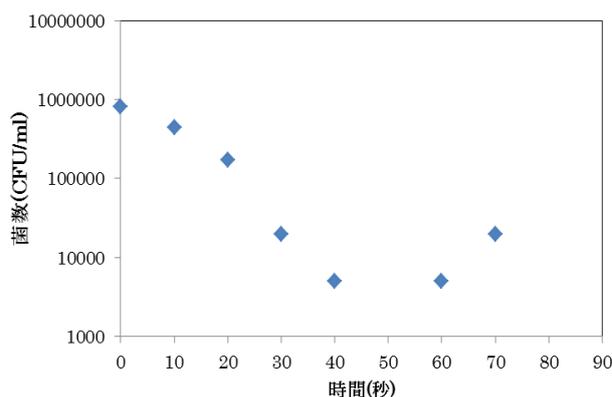


図 2 0.05%次亜塩素酸ナトリウムによるクロカビの殺菌時間と菌数の変化

The sterilization of *Red fungus* and *Black fungus* by chlorine

Emiri Saito, Koji Tosa

Department of Applied Chemistry, Kanazawa Institute of Technology, Ishikawa 921-8501, Japan

Tel: 076-248-1100, e-mail: tosa@neptune.kanazawa-it.ac.jp

(富山大院理工・理) ○柴田歩実, 藤成広明, 松本沙矢香,

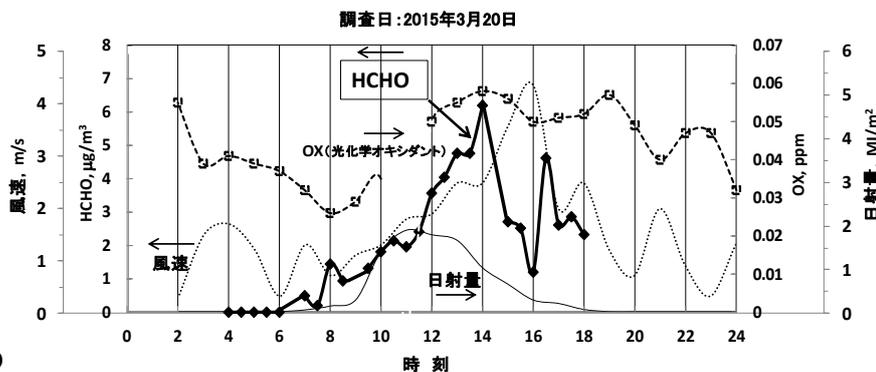
波多宣子, 倉光英樹, 田口茂

【緒言】ホルムアルデヒド(HCHO)は発癌性を持つ大気汚染物質である。私達は、富山県を含む全国各地の雨水中の HCHO 濃度を調査し、各地でしばしば水道水基準値(0.08mg/L)を超過することを見出した。この雨汚染の原因は大気中の HCHO が降水時にウォッシュアウトされるためである。そこで、本研究では、大気中の HCHO に焦点を当てて、富山における HCHO 濃度の日変化を調査し、その要因を探り、汚染の機構を推測した。

【調査・測定法】サンプリングは大学構内(2014年9,12月,2015年1,3月)で行った。大気をポンプで吸引し、HCHO を 2,4-ジニトロフェニルヒドラジンカートリッジに捕集し、アセトニトリルで溶出後 HPLC 法によって測定した。また、関連する化学物質[光化学オキシダント(OX)、非メタン炭化水素(NMHC)、メタン(CH₄)]の濃度や風速は大学に近い婦中速星で観測された環境省のデータを、また、日射量は気象庁のデータ(全天日射量)を用いて解析した。

【結果と考察】

右図に HCHO 濃度と関連する化学物質(OX)濃度と気象条件(日射量, 風速)の日変化の一例を示す。日の出前：HCHO



濃度は0であった。これは、前日に全国的に降雨によって、ウォッシュアウトされた大気が流入したためと考えられる。OXはウォッシュアウトされず、夜間に穏やかに減少した。日中：日射量の増加に伴い HCHO 濃度は増加し、OX 濃度も夜間からの残留分に新たに生成した分が加わりさらに増加した。正午過ぎ、日射量は減少したが HCHO と OX はその後約 2 時間は増加し、日没近くに減少に転じた。日没後：OX は緩やかに減少した。風速との関係：OX と HCHO の日変化は風速の変化にほぼ同期していた。このような化学成分の濃度と気象条件との関係は、ほかの調査日においても観測された。ウォッシュアウトがない時の HCHO の流入や CH₄, NMHC の挙動との関係も調査した。

【結論】本研究によって、富山市の大気中の HCHO の由来は、主に、人間活動(車や工場など)によって直接排出される一次排出ではなく、有機物質など(主に CH₄)の光化学反応によって OX とともに生成される二次生成であることが判明した。また、降雨がないときは、HCHO は OX とともに他の地域から流入してくることが分かった。

Interpretation of the Diurnal Variation of Formaldehyde Concentration in the Toyama Air

Ayumi Shibata, Hiroaki Fujinari, Sayaka Matsumoto, Noriko Hata, Hideki Kuramitz and Shigeru Taguchi, Graduate School of Science and Engineering (Sci. Div.), University of Toyama, Toyama 930-8555, Japan, Tel:076-445-6666, e-mail:taguchi@sci.u-toyama.ac.jp

(富山大院理工・理¹, 富山大環安推セ², 富山高専³) ○長田幸子¹,
五嶋菜月¹, NOOR Syeda Mushahida-Al¹, 倉光英樹¹, 田口茂¹,
波多宣子¹, 宮武滝太², 千葉元³

【緒言】富山湾では、夏季において有機汚濁の指標である化学的酸素要求量(COD)が環境基準(A類型)である 2.0mgO₂/L を超過することがある。これまでの研究結果より、夏季における COD の増加は、植物プランクトンによる内部生産が原因であると考えられている。COD の値について、2005 年より変化はみられず一定の経年変化を示している。それに対し、植物プランクトンの指標であるクロロフィル a 濃度(Chl. a)は、2009 年頃から減少傾向を示している。そこで本研究では、Chl. a の季節変動に着目し、富山湾における有機汚濁との関係性を栄養塩と懸濁物質から探った。

【実験】採水調査：富山湾沿岸海域(9 地点)において表層水を毎月(年 10 回)採水した。
測定項目：気温、水温、pH、電気伝導度(EC)、水色、透明度、COD(溶存態、懸濁態 COD)、Chl. a、形態別リン(溶存態オルトリン酸(DIP)、懸濁態リン(POP))、全窒素(TN)、溶存態ケイ酸

【結果と考察】季節変化：図のように、3 月の Chl. a は、湾全域で増加した。COD は一部の地点で環境基準値を越えたが、夏季と比較すると低く、有機汚濁に至っていないと考えられる。6 月(夏季)における Chl. a は、特に沿岸海域で増え、同地点で COD も増加し、環境基準値を超過していた。2015 年の夏季についても同様であったが、3 月(図)の Chl. a も含め、昨年度と比較して減少した。

Chl. a, COD, 栄養塩の関係：栄養塩であるリンは、河川において、植物プランクトンに摂取されやすい形態である DIP として多く存在する。6 月において沿岸海域では、COD が環境基準値を大幅に超過し、DIP の濃度が減少した。特に沿岸海域において植物プランクトンの増加が確認されたことから、6 月の富山湾は、河川水(小矢部川など)流入の影響を強く受けていると考えられる。

【まとめ】3 月(春季)は、春季ブルームが起こっており、湾全体で植物プランクトンが増加した。春季ブルームでは、COD は増加せず、有機汚濁は起こっていなかった。6 月(夏季)は、植物プランクトンの増加による内部生産が有機汚濁の原因となっていると考えられる。その際、小矢部川などから流入する DIP などの栄養塩の影響を強く受けていたことがわかった。

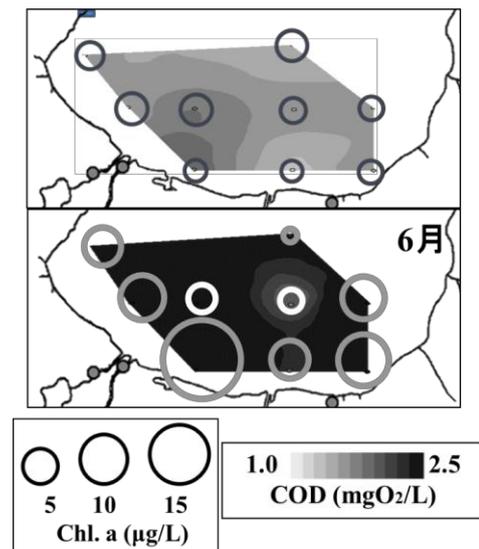


図 COD と Chl. a の関係

Investigation of Seasonal Change of Organic Pollution in Toyama Bay via Nutrient and Suspended Solids
Sachiko Osada, Natsuki Goshima, Syeda Mushahida-Al NOOR, Hideki Kuramitz, Shigeru Taguchi,
Noriko Hata, Ryuta Miyatake, Hajime Chiba

Graduate School of Science and Engineering (Science Div.), University of Toyama, 930-8555, Japan
Tel: 076-445-6670, Fax: 076-445-6670, e-mail: noriko@sci.u-toyama.ac.jp

(富山大院理工(理)) ○大楠克也, 吉田博紀, 佐澤和人
波多宣子, 田口茂, 倉光英樹

【緒言】森林火災は、樹木などを燃焼させることで大気中に大量の CO_2 を排出するだけでなく、土壌を加熱することでその化学特性を変化させる。土壌有機物 (SOM) の大部分を占める腐植物質は、植物や水圏への養分供給、土壌団粒の形成、化学物質の動態影響因子として環境中で重要な役割を担っている。そのため、火災による加熱に起因する腐植物質の構造や組成の変化は、物質循環や生態系に大きな影響を及ぼす。これまで、森林火災が腐植物質に与える影響に関しては室内での加熱実験が多く、特に、火災跡地の土壌から抽出した腐植物質を用いた研究は少ない。

本研究では、実際の森林火災が起こった土壌と未火災地の土壌から腐植物質を抽出し、その組成や特性を分析することで、腐植物質に与える火災の影響を評価した。

【実験】本研究では、群馬県桐生市黒川ダム周辺のクリ-コナラ群集下の褐色森林土壌を対象とした。火災後3ヶ月が経過した地点と、未火災の地点から表層 (0~15 cm)、下層 (15~30 cm) の土壌を採取した。採取土壌は風乾後に 2 mm メッシュで篩別後、土壌 pH、電気伝導度 (EC)、強熱減量を測定し、元素分析を行った。腐植物質は国際腐植物質学会で定められた手法に従って土壌から抽出した。抽出した腐植物質について水酸化テトラメチルアンモニウムを用いた熱分解 GC/MS、全有機炭素測定、サイズ排除クロマトグラフィー (SEC) 分析を行った。

【結果と考察】火災跡地表層から抽出したフミン酸と未火災地表層のフミン酸の熱分解ガスクロマトグラムを右図に示す。火災跡地表層のフミン酸は未火災地表層のものに比べ、ピーク数、強度共に減少していることがみてとれる。これは、加熱により土壌中の腐植物質が著しく減少したことに起因する。さらに、ピーク解析の結果から、表層フミン酸、フルボ酸のリグニン由来の有機物はそれぞれ 22.7%、23.8%にまで減少していることが分かった。また、フルボ酸における直鎖脂肪酸の割合は約 2.5 倍にまで増加した。この増加は加熱による疎水性有機成分の生成を示している。SEC の結果より、火災跡地表層のフミン酸、フルボ酸の数平均分子量は 12.7 %、83.3 %まで減少していた。このことは、フルボ酸と比較してフミン酸が加熱による分解でより顕著に低分子化することを示している。

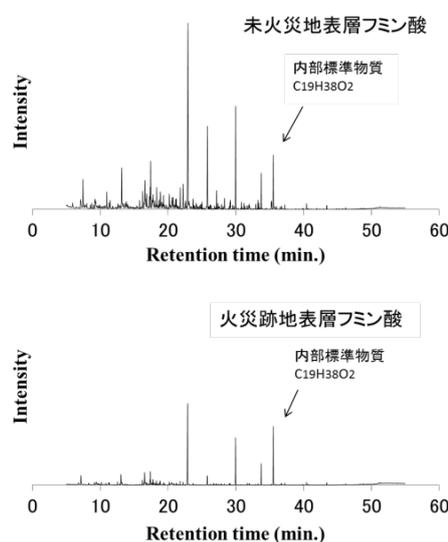


図8. 未火災地表層、火災跡地表層から抽出したフミン酸の熱分解ガスクロマトグラム

The effect of heating on humic substances extracted from the brown forest soil.

Katsuya Okusu, Hironori Yoshida, Kazuto Sazawa, Noriko Hata, Shigeru Taguchi, and Hideki Kuramitz,
Graduate School of Science and Engineering, Univ. of Toyama, 3190 Gofuku, Toyama 930-8555 Japan.
Tel: 076-445-6669, Fax: 076-445-6669, e-mail: kuramitz@sci.u-toyama.ac.jp

核合成に関わる $^{142}\text{Nd}(p,\gamma)^{143}\text{Pm}$ 反応と $^{143}\text{Nd}(p,n)^{143}\text{Pm}$ 反応の
 断面積測定 —p 核 ^{144}Sm の同位体組成解明を目指して—
 (金沢大院自然¹、清水建設²、阪大院理³、金沢大理工⁴)
 ○林 和憲¹、上野慎吾¹、木下哲一²、高橋成人³、横山明彦⁴

【緒言】 現在太陽系に存在する元素の内、鉄より重い元素の大半は遅い中性子捕獲反応や速い中性子捕獲反応によって元素合成される。しかし一部には中性子捕獲プロセスでは生成されない中性子欠乏核(p 核)が存在する。我々のグループではプロトン捕獲を主体とする経路に着目し、質量数 130-150 の同位体組成の解明に向けた研究を行ってきた。本研究ではプロトン捕獲による ^{144}Sm の元素合成経路である $^{142}\text{Nd}(p,\gamma)$ および $^{143}\text{Nd}(p,n)$ 反応についての核反応断面積測定を行い、理論計算の精度の検証を行った。また、理論計算による核反応断面積データを実験値に合うように補正し、 10^9K のオーダーにおけるプロトン捕獲による ^{144}Sm 生成に関するネットワーク計算を行った。本発表では $^{142}\text{Nd}(p,\gamma)$ および $^{143}\text{Nd}(p,n)$ 反応断面積の実験データ、および核反応断面積の理論計算と実験値の差が及ぼす ^{144}Sm 存在量への影響について報告する。

【核反応断面積測定】 大阪大学核物理研究センターにて、スタック法によるビーム照射実験を行った。酸化ネオジム濃縮同位体 (濃縮度 ^{142}Nd : 99.99%, ^{143}Nd : 83.50%) をそれぞれ高純度アルミニウム箔に電着することで調製された電着ターゲット (厚さ 0.21-0.26 mg/cm^2) に、14 MeV のプロトンビームを照射し、4.1-7.6 MeV における $^{142}\text{Nd}(p,\gamma)$ および $^{143}\text{Nd}(p,n)$ 反応断面積を得た。測定値と TALYS コードを用いた計算値との比較を図 1 に示す。

【元素合成環境における ^{144}Sm 存在量のネットワーク計算】 s プロセスで生成する Nd 同位体への (p, γ) 反応と (p, n) 反応および熱分解による (γ , n) 反応を考慮し、 ^{144}Sm 同位体組成の時間変化のネットワーク計算を行った。このネットワーク計算に用いた核反応断面積は実験値に合うように、(p, γ) 反応には TALYS により得られた断面積を 3 倍した用い、(p, n) 反応および (γ , n) 反応には TALYS による断面積をそのまま用いた。プロトンが $1000\text{ g}/\text{cm}^3$ の密度で存在する $1.5 \times 10^9\text{ K}$ の環境を仮定すると、約 3 秒間元素合成時間が持続すれば現在の天然の同位体組成を再現できた(図 2)。

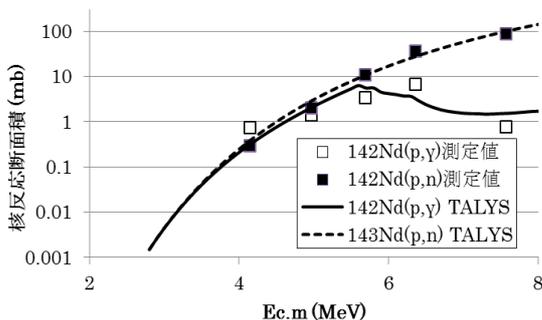


図 1 核反応断面積

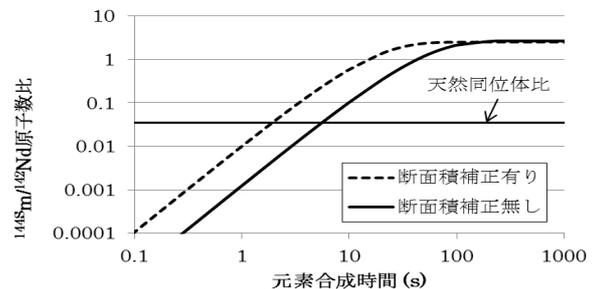


図 2 元素合成温度 $1.5 \times 10^9\text{ K}$ における $^{144}\text{Sm}/^{142}\text{Nd}$ 同位体比の時間変化

Cross section measurement of $^{142}\text{Nd}(p,\gamma)^{143}\text{Pm}$ and $^{143}\text{Nd}(p,n)^{143}\text{Pm}$ reactions at astrophysically relevant energies: Study for understanding isotopic abundance of p-nuclei ^{144}Sm
 HAYASHI, K., UENO, S., KINOSHITA, N., TAKAHASHI, N., YOKOYAMA, A.
 Grad. Sch. Nat. Sci. Tech., Kanazawa Univ., Kanazawa 920-1192, Japan
 Tel:076-264-1192, e-mail:waken_rin@yahoo.co.jp

(金沢大院自然¹、金沢大理工²、首都大院理工³)○中川真結¹、加納康大¹、海老原充³、佐藤渉^{1,2}

【緒言】

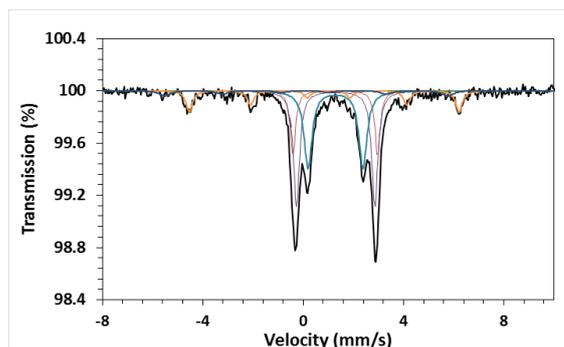
コンドライト隕石は太陽系生成時の母天体の状態を保存しているため、隕石中の元素組成や同位体組成に関する情報は母天体形成時の環境を知る手がかりとなる。従って鉄を含む鉱物を同定・定量することは小惑星の生成過程を知るうえで大変重要である。本研究では、普通コンドライト L4 隕石に分類される Saratov を ^{57}Fe メスバウアー分光法で調べ、鉱物組成を調べた。 ^{57}Fe メスバウアー分光法は、固体試料中の鉄の物理的・化学的状态に関する情報を与えるため、隕石中の鉱物組成を調べる上で最も適した手法のうちの 1 つである。これまで Saratov に関するメスバウアー分光研究では室温における測定結果が報告されているが、磁性に関するより明確な情報を得るには、スピンの配向する低温での測定が不可欠である。従って本研究では低温測定により、既報[1]で指摘されている超常磁性成分の有無を調べた。

【実験】

Saratov 隕石を粉末状にした試料（全岩成分）と、そのうちの磁石に付着しない成分（非磁性成分）をそれぞれ透過型 ^{57}Fe メスバウアー分光法により、室温と 10K で測定した。

【結果と考察】

得られたスペクトルから普通コンドライトの主成分として知られるカンラン石、輝石、FeS (Troilite または Pyrrhotite)、Fe-Ni (Kamacite または Taenite) の存在が確認された。低温測定で得られたスペクトルは室温のものと比較すると、磁気分裂を示す sextet の成分比がスピンの配向により増加した。Oshtrakh ら [1] は室温測定により、超常磁性 doublet を示す Fe^{3+} が 6.6% 存在していると報告しており、これは低温測定を行うことで磁気分裂を示し、鉱物の帰属が可能になると主張している。しかし本研究では室温スペクトルにおいてこの成分は見られず、超常磁性から強磁性に転移すると考えられる 10K においても酸化鉱物として知られる Akaganeite や Geothite に帰属される sextet は見られなかった。よって既報の Fe^{3+} は落下場所や保存状態に依存する地上で酸化された鉱物であることが示唆された。

Fig.1 10K における Saratov の ^{57}Fe メスバウアースペクトル

[1] M. I. Oshtrakh *et al.* *Meteoritics & Planetary Science* **43**, 941-958(2008).

Compositional Study of Iron-Containing Mineral in an Ordinary Chondrite Saratov by Means of Mössbauer Spectroscopy

Mayu Nakagawa, Yasuhiro Kano, Mitsuru Ebihara, Wataru Sato

Department of Materials Chemistry, University of Kanazawa, Kanazawa 920-1192, Japan

Tel: 076-264-5746, Fax: 076-264-5742, e-mail: dinosaur1028@gmail.com

短寿命プローブ核 $^{19}\text{F}(\leftarrow^{19}\text{O})$ の電気四重極モーメント測定に向けた
オンライン γ 線摂動角相関測定システムの改良

(金沢大院自然¹、金沢大理工²、阪大院理³)○藤澤照功¹、島田昌英

¹、竹中聡汰²、三原基嗣³、佐藤渉^{1,2}

【緒言】 フッ素(F)の物性研究を行う上で、F 原子周辺の局所構造に関する情報は必要不可欠である。この F 原子核位置での局所構造を調べる方法の一つに F 核位置での電場勾配を測定する摂動角相関法(PAC)がある。PAC ではプローブ核を試料に導入する必要があり、F の場合唯一の安定同位体の ^{19}F が最も有力な候補となるが、この核の基底状態は電場勾配の導出に必要な電気四重極モーメントを持たない。そこで本研究では半減期が 26.9s の ^{19}O からの β 壊変によって生じる ^{19}F の第二励起準位($I=5/2$)の当該モーメントに着目した。しかし親核の ^{19}O の半減期は 26.9s と短く、通常の化学操作での試料への導入が困難である。従って本研究では加速器を用いてプローブ核を直接試料に導入するオンライン摂動角相関法を開発し、当該励起準位の電気四重極モーメントを決定することを目指している。

【実験】 実験は大阪大学のヴァンデグラフ加速器施設にて Ta^{18}O_2 ターゲットに重陽子を照射して、 $^{18}\text{O}(d, p)^{19}\text{O}$ の核反応により ^{19}O を生成し、反跳した ^{19}O をそのまま試料のフッ化マグネシウム (MgF_2) に導入する手法を採用した。オンライン PAC 法ではオフラインの時と異なり、ビーム由来のバックグラウンドが非常に高いので、回路調整によってバックグラウンドの抑制を試みた。構築した回路を Fig.1 に示す。ビーム照射時に ^{133}Ba 標準線源の測定を行うことで、この回路がオンライン法に適用可能かどうか検証を行った。検出器には時間分解能に優れる BaF_2 シンチレータを採用し、データをリスト形式で保存可能な VME 規格のデータ収集システムを使用した。

【結果】 Fig.2 に実験により得られた時間スペクトルを示す。ビーム未照射時と比較してバックグラウンドは増加したが、中間準位の半減期(6.27 ns)を観測することができた。使用した ^{133}Ba 標準線源は ^{19}O の生成量と同等の放射能を持つ為、構築した回路は $^{19}\text{F}(\leftarrow^{19}\text{O})$ プローブの実験に適用可能であると考えられる。しかし $^{19}\text{F}(\leftarrow^{19}\text{O})$ の時間スペクトルの測定を行った際には第二励起準位の半減期(89.3 ns)を観測することはできなかった。このことから反跳した ^{19}O がストッパー位置まで届いていないことが考えられる。現在、バックグラウンドの更なる抑制と統計精度の向上を目指して測定系の改良を行っている。

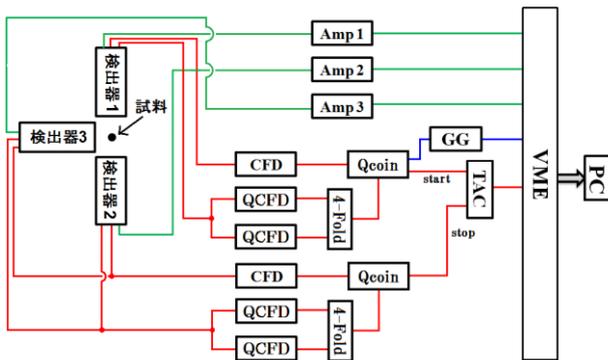


Fig.1 オンライン PAC 測定の回路図

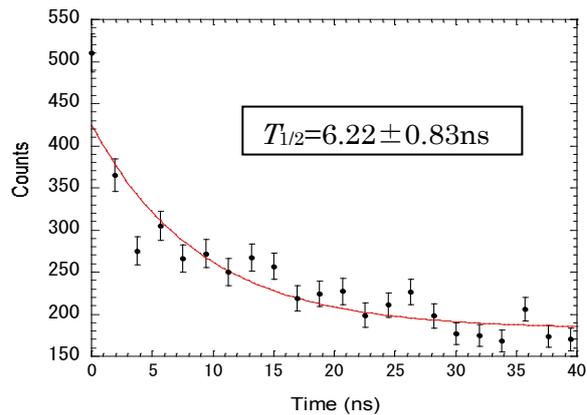


Fig.2 ^{133}Ba 標準線源の時間スペクトル

Improvement of an Online Perturbed Angular Correlation Measurement System for the Determination of an Electric Quadrupole Moment of the Short-Lived $^{19}\text{F}(\leftarrow^{19}\text{O})$ Probe

Teruyoshi Fujisawa, Masatoshi Shimada, Sota Takenaka, Mototugu Mihara, Wataru Sato

Graduate School of Natural Science & Technology, University of Kanazawa, Ishikawa 920-1192, Japan

Tel: 076-264-5746, e-mail: dash@stu.kanazawa-u.ac.jp

発行：公益社団法人日本化学会 近畿支部
〒550-0004 大阪府大阪市西区靱本町 1-8-4
大阪科学技術センター
発行日：2015年11月13日