

平成28年度

北陸地区講演会と研究発表会

要旨集

平成28年11月25日（金）

福井工業大学

主催 日本化学会近畿支部

共催 学校法人金井学園 福井工業大学

平成 28 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 学校法人金井学園 福井工業大学

後援 近畿化学協会

日時 平成 28 年 11 月 25 日 (金) 13 時—17 時 10 分

会場 福井工業大学 福井キャンパス 金井講堂

13:00–13:10 実行委員長挨拶および事務連絡

13:10–14:10 特別講演 1 (S01)

「有機金属を利用する機能性フッ素化合物の短段階合成」

日本化学会近畿支部副支部長／大阪大学大学院工学研究科 教授 生越 専介

14:20–15:20 特別講演 2 (S02)

「有機分子触媒の発展と医薬品合成への応用」

日本化学会近畿支部副支部長／住友化学株式会社 健康・農業関連事業研究所

上席研究員グループマネージャー 池本 哲哉

15:30–17:10 一般ポスター発表

15:30–16:15 (奇数番号), 16:25–17:10 (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双性イオン膜/水界面の水素結合構造比較

(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 明広²

A02 四角酸二置換テトラチアフルバレン誘導体と遷移金属イオンとの相互作用

(富山大院理工) ○小泉 森・宮崎 章

A03 メタン直接転換反応における Fe 触媒の活性評価

- (富山大院理工・富山大水素研セ) ○米山 優紀・田口 明
- A04 活性炭担持ニッケル触媒によるアセト酢酸メチルのエナンチオ面区別水素化反応
(富山大院理工) ○荒俣 雄輝・大澤 力
- A05 市販のニッケル微粉を用いた種々の光学活性 3-ヒドロキシカルボン酸エステルの簡便な調製
(富山大院理工) ○大澤 力・若杉 昌弘
- A06 Bohmian トラジェクトリーを用いた量子波束ダイナミクス
(金沢大理工¹・金沢大院自然²) ○杉澤 宏樹¹・堀 優太²・井田 朋智^{1,2}
- A07 セバシン酸イミダゾリウム結晶における相転移とプロトン伝導性
(金沢大理工・金沢大院自然) ○成瀬 真仁・山岸 諒・水野 元博・井田 朋智・大橋 竜太郎
- A08 スピン反転参照を用いた等核二原子分子の解離ポテンシャル
(金沢大理工¹・金沢大院自然²) ○茂木 眞智¹・堀 優太²・井田 朋智^{1,2}
- A09 浸透圧印可による荷電脂質膜の相分離
(北陸先端大院マテリアル) ○山本 遼太・下川 直史・高木 昌宏
- A10 シクロデキストリン包接化合物への超高压印加にともなう構造変化とゲスト放出挙動
(福井大工) ○竹下 享介・笠川 幹明・加藤 千依・久田 研次
- A11 シクロデキストリンを用いたピレンのレーザー2光子イオン化
(福井工大環境情報¹・福井工大院工²) ○上松 伯章¹・佐々木 美緒²・竹下 達哉²・原 道寛^{1,2}
- A12 シクロデキストリン共存下におけるピセンの2光子イオン化
(福井工大環境情報¹・福井工大院工²) ○久保 葉月¹・佐々木 美緒²・竹下 達哉²・原 道寛^{1,2}
- A13 レーザーフラッシュフォトリシス法を用いた水溶液中における農薬分子の光イオン化
(福井工大院工) ○佐々木 美緒・竹下 達哉・原 道寛
- A14 ダブルレーザーパルス照射によるスピロピラン誘導体の光イオン化
(福井工大院工) ○矢野 篤・竹下 達哉・原 道寛
- A15 レーザーパルスを用いたシクロデキストリン共存下ジフェニルジスルフィドの光イオン化
(福井工大環境情報¹・福井工大院工²) ○坪田 辰義¹・竹下 達哉²・原 道寛^{1,2}

B. 構造化学

B01 ポリアリルアミンの水およびメタノール中でのカルバメート化
(福井大院工) ○江口 修平・前川 遙香・門前 真理子・前田 史郎

C. 分析化学

- C01 ITO 被覆光ファイバーを用いた分光電気化学センサーの開発
(富山大院理工(理)¹・前橋工科大²) ○塩川 恵理¹・織井 達也¹・岡崎 琢也¹・波多 宣子¹・
田口 茂¹・田口 明¹・菅原 一晴²・倉光 英樹¹
- C02 有機イオン会合体相抽出による微量ビスフェノール A の高濃縮分離/HPLC/電気化学検出法の
開発と環境水への応用
(富山大院理工(理)) ○泉 亜瑞美・長田 幸子・田口 茂・倉光 英樹・波多 宣子
- C03 重金属を含む汚染土壌モデルにおけるキレート洗浄メカニズムの解明
(金沢大理工¹・金沢大院自然²) ○澤井 光¹・橋本 有未¹・地井 直行²・牧 輝弥¹・
長谷川 浩¹
- C04 Potential of Seaweeds for Uptake and Biotransformation of Arsenic
(金沢大院自然) ○Datta Rakhi Rani・Manari Shimazaki・Kazuma Kudo・Hikaru Sawai・Teruya
Maki・Hiroshi Hasegawa
- C05 DAABD-Cl を用いた海洋植物プランクトンの鉄応答タンパク質の LC-MS 分析
(金沢大院自然¹・金沢大理工²) ○工藤 寿馬¹・竹村 匡史¹・中川 晃一¹・牧 輝弥²・長谷川 浩¹
- C06 汚染土壌の原位置浄化に向けたキレート洗浄法の基礎検討
(金沢大院自然¹・西松建設技研²) ○地井 直行¹・澤井 光¹・牧 輝弥¹・山崎 将義²・
石渡 寛之²・長谷川 浩¹
- C07 陸棲ラン藻 *Nostoc commune* 中のビタミン E 類の分析
(金沢大院自然) ○橋本 伸太郎・和田 直樹・坂本 敏夫・松郷 誠一
- C08 ¹⁹F NMR を用いた遊離アミノ酸の同時一斉分析
(北陸先端大院マテリアル) ○QIU Zhiyong・坂本 隆・藤本 健造

- C09 九谷ダム五彩湖の富栄養化調査
(金沢工大) ○福田 涼太・下村 誉・土佐 光司
- C10 油-金属界面で形成される有機酸吸着膜を介したエネルギー散逸ー QCM-A 法と FM-AFM による解析ー
(福井大院工) ○大澤 慎也・伊藤 実奈子・井阪 悠太・久田 研次
- C11 ダイナミックコーティング - 非ゲルキャピラリー電気泳動分離による鉄(III)-フルボ酸錯体の速度論的特性の評価
(福井大院工) ○中村 智洋・高橋 透

D. 無機化学

- D01 Zn-bbn 錯体によるアルコールの光酸化反応
(富山大院理工) ○手塚 陽介・大津 英揮・柘植 清志
- D02 新規 NAD モデル配位子 Me-pn を有する Ru 錯体の合成と性質
(富山大理¹・富山大院理工²) ○齋藤 翼¹・大津 英揮^{1,2}・柘植 清志^{1,2}
- D03 イットリウム含有ポリオキソメタレートの構造制御
(金沢大理工・金沢大院自然) ○川畑 ひろこ・菊川 雄司・林 宜仁
- D04 チオ尿素誘導体を利用した Mo₃S₄ クラスタ周りの配位環境制御
(金沢大理工) ○佐藤 卓哉・川本 圭祐・林 宜仁
- D05 コバルト(III)メタロホストの位置選択的配位子交換を利用したゲスト認識制御
(金沢大院自然) ○岡田 征大・多宮 宗弘・酒田 陽子・秋根 茂久
- D06 24-crown-8 型環状メタロホストを輪分子とした新規なロタキサン構造の構築と動的構造変換
(金沢大院自然) ○小林 聖弥・酒田 陽子・秋根 茂久
- D07 フッ素ガスを用いた SiC 半導体の表面改質及びめっき皮膜形成
(福井大工) ○浪江 将成・大神 直也・西村 文弘・齋藤 和也・金 在虎・米沢 晋
- D08 リチウムイオン導電体 Li₇La₃Zr₂O₁₂ の合成と表面フッ素化の影響
(福井大工) ○三輪 歩果・島村 隼人・金 在虎・米沢 晋

- D09 表面フッ素修飾技術を用いた様々な着色性を有する Ti 合金材料の開発
(福井大工) ○小川 統・三宅 光一・木村 隆志・金 在虎・米沢 晋
- D10 表面フッ素化によるアラミド繊維の表面改質と高密着性めっき皮膜の形成
(福井大工) ○常見 祐真・近藤 克紀・山本 高敬・金 在虎・米沢 晋
- D11 炭素コート材料の表面フッ素化とその特性評価
(福井大工) ○谷口 知章・細川 順平・金 在虎・米沢 晋

E. 電気化学

- E01 n ドープ領域で繰り返し安定性を発現する 3-トリエチルシリルチオフェンの電解重合と電気化学特性
(金沢大理工) ○斉藤 一駿・川端 健・山口 孝浩・林 知宏・本田 光典・桑原 貴之・高橋 光信
- E02 バリウムイオン架橋鉄ポルフィリンを酸素還元触媒とする際の熱処理操作が及ぼす効果
(金沢大理工) ○森下 宏樹・岡田 大志・山口 孝浩・桑原 貴之・高橋 光信
- E03 二酸化チタンナノチューブ/酸化イリジウム複合電極を用いた光電気化学的水分解の検討
(北陸先端大院マテリアル) ○中出 一樹・Raman Vedarajan・松見 紀佳
- E04 DEIS法によるイオン液体/遷移金属錯体系の電極/電解質電荷移動界面抵抗の解析
(北陸先端大院マテリアル) ○澤田 耕一、Raman Vedarajan、松見 紀佳
- E05 リチウム電池用 MnO_2 正極材料の表面フッ素化と電気化学的特性評価
(福井大工) ○岩野 将・山崎 孝也・金 在虎・米沢 晋
- E07 電池用集電体材料である Al 箔の表面フッ素化と電極特性評価
(福井大工) ○田辺 菜々・井上 利弘・金 在虎・米沢 晋
- E08 フッ素修飾 Li_2CO_3 粒子を用いた $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の作製と電気化学特性評価
(福井大工) ○川口 貢平・山崎 孝也・金 在虎・米沢 晋

F. 有機化学

- F01 トリアルキルホウ素とアルキニルスズの協同効果による新奇ラジカル反応の開発
(富山大院理工) ○四十物 中・堀野 良和・阿部 仁
- F02 パラジウム触媒を用いるホモアルドール等価体合成法の開発
(富山大工) ○杉田 哲・四十物 中・堀野 良和・阿部 仁
- F03 パラジウム触媒を用いた三成分連結反応によるホモアリルアルコールの立体選択的合成法の開発
(富山大院理工) ○菅田 美樹・陸浦 至・堀野 良和・阿部 仁
- F04 Isoschimawalin A の全合成研究
(富山大工¹・富山大院理工²) ○平岡 翔太郎¹・小倉 大知²・石倉 慎吾²・堀野 良和²・阿部 仁²
- F05 Yessotoxin CDEF 環部の合成研究
(富山大院理工) 横山 初・○高見 将弘・宮澤 眞宏・平井 美朗
- F06 Au(I)触媒、ならびに Pd(II)触媒を用いた環化反応
(富山大院理工) 横山 初・○松尾 愛・山本 智暁・竹島 佐和子・宮澤 眞宏・平井 美朗
- F07 アントラセンをスペーサーとするポルフィリン二量体における π 電子共役効果及び渡環効果に関する構造物性相関
(富山大院生命融合¹・富山大院理工²) ○建部 秀斗¹・黒田 夏希²・石田 美樹²・吉野 惇郎²・林 直人²・樋口 弘行^{1,2}
- F08 4,4'-位に π 共役系成分が置換した 2,2'-ビピリジン配位子として有する四配位カチオン性ホウ素錯体の合成と光応答挙動
(富山大理¹・富山大院理工²) ○廣野 義人¹・吉野 惇郎²・林 直人²・樋口 弘行²
- F09 分子内環化を経由する新規エステル交換反応
(富山高専¹・富山県大工²・名大物国セ³) 後藤 道理¹・○田邊 真悟¹・川崎 正志²・尾山 公一³
- F10 縮合剤で活性化されたカルボン酸の NaBH₄によるワンポット還元
(富山高専¹・富山県大工²・名大物国セ³) 後藤 道理¹・○高木 瞭¹・川崎 正志²・尾山 公一³
- F11 ベンゾオキセノチアズリン-2-オン誘導体の合成と生物活性

(富山高専¹・富山県大工²・名大物国セ³) 後藤 道理¹・○小坪 将輝¹・川崎 正志²・
尾山 公一³

F12 フルオラスなシリルチオフェン類の合成とその利用

(金沢大院自然) ○林 知宏・金谷 崇・川端 健・山口 孝浩・本田 光典

F13 カフェ酸ビニルのエステル交換反応を用いたクロロゲン酸類の合成

(金沢大院自然) ○松井 拓磨・La Ode Kadidae・宇佐美 彬・本田 光典

F14 電子吸引性スルホニル側鎖を有するフタロシアニンの合成と金属配位特性

(福井高専環境システム) ○内藤 篤哉・森田 裕貴・松井 栄樹

F15 自己複製能を有する有機触媒反応系構築に向けた合成研究

(福井大工) 上田 将宏・○大熊 侑香里・岡田 紘樹・木村 元紀・宮川 しのぶ・川崎 常臣・
徳永 雄次

F16 多刺激応答性[2]ロタキサンのによる四状態分子シャトルの構築

(福井大院工) ○木村 元紀・水野 拓真・上田 将宏・宮川 しのぶ・川崎 常臣・徳永 雄次

F17 シクロデキストリンに包接されたフォトメロシアニンを含む色素増感太陽電池

(福井工大院工) ○竹下 達哉・梅田 孝男・原 道寛

F18 ポルフィリン誘導体とシクロデキストリンを含む色素増感太陽電池

(福井工大環境情報¹・福井工大院工²) ○宮川 佳佑¹・竹下 達哉²・梅田 孝男¹・原 道寛^{1,2}

F19 生分解性材料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・福井工大院工²) ○藤澤 聖¹・竹下 達哉²・梅田 孝男¹・原 道寛^{1,2}

F20 各種シクロデキストリン層を含む色素増感太陽電池の作製と評価

(福井工大環境情報¹・福井工大院工²) ○長利 拓磨¹・箕崎 知香¹・竹下 達哉²・梅田 孝男¹・
原 道寛^{1,2}

F21 フィルム型有機エレクトロルミネッセンス素子の製作と評価

(福井工大環境情報¹・福井工大院工²) ○小西 健哉¹・高橋 由佳¹・竹下 達哉²・梅田 孝男¹・
原 道寛^{1,2}

F22 フェナントレン骨格を有するシアノスチルベン誘導体の合成・構造・物性

(福井工大環境情報) ○加藤 祐希・蔵田 浩之

- F23 チオフェン環を有するシアノスチルベン誘導体の合成・構造・物性
(福井工大環境情報) ○林 拓馬・富岡 瑞穂・蔵田 浩之
- F24 ベンゾ縮環サリチリデンアニリン誘導体の合成と固体発光特性
(福井工大環境情報) ○竹内 義裕・島田 健・田中 大智・蔵田 浩之
- F25 フローマイクロリアクターを用いた多チオフェン共役系分子の選択的ブロモ化反応
(福井工大環境情報) ○佐藤 友希・定塚 尚子・三田村 滯樹・蔵田 浩之

G. 高分子化学

- G01 固体高分子中の水の再結晶化メカニズムに関する分子シミュレーション
(富山大院理工) ○八十島 亘宏・源明 誠・石山 達也
- G02 Efficient Pretreatment Process of Cellulose with Small Amount of Ionic Liquid
(金沢大院自然) ○Ei Mon Aung・遠藤 太佳嗣・藤井 俊輔・木水 貢・仁宮 一章・高橋 憲司
- G03 Carboxylate type zwitterion with DMSO co-solvent for one-pot ethanol fermentation from plant biomass
(金沢大院自然) ○Heri Satria・Kosuke Kuroda・Kiyoehei Miyamura・Kazuaki Ninomiya・Kenji Takahashi
- G04 Synthesis of polysaccharide derivatives using 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate catalyzed transesterification reaction
(金沢大院自然) ○Van Quy Nguyen・Hiroki Maeba・Shuheii Nomura・Kenji Takada・Ryohei Kakuchi・Kazuaki Ninomiya・Kenji Takahashi
- G05 芳香族系高分子電解質の特徴を活かした導電性ナノファイバーの創製
(福井大院工) ○大野 良記・庄司 英一
- G06 芳香族系高分子電解質ナノファイバーの創製と力学強度の評価
(福井大院工) ○池内 拓海・庄司 英一
- G07 ポリアリルアミン/カルボキシメチルセルロース複合体の固体 NMR による構造解析
(福井大院工) ○杉森 諭・川口 健・前田 史郎
- G08 アセチル化リグニン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) ○佐藤 彰芳・小島 和樹・野坂 佳秀・廣瀬 重雄

G09 リグニン関連型フェノール誘導体を原料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) ○秋山 真・瀬戸 希・湯浅 飛鳥・佐々木 正直・廣瀬 重雄

G10 リグニン関連型フェノール誘導体を原料とするポリウレタンの合成と熱的性質

(福井工大工) ○野桑 志遠・山上 俊輝・廣瀬 重雄

H. 生物化学

H01 1次元 RNA ナノ集積体の構築を目指した RNase P リボザイムの分割と再構成

(富山大理¹・富山大院理工²) ○能澤 友梨¹・萩原 恵¹・松村 茂祥²・井川 善也²

H02 高ターンオーバー型リボザイムを基盤とした RNA シグナル出力系の構築

(富山大理¹・富山大院理工²) ○田澤 一真¹・井川 善也²・松村 茂祥²

H03 代謝物・核酸二重制御型 RNA スイッチの開発

(富山大理¹・富山大院理工²) ○内藤 卓人¹・井川 善也²・松村 茂祥²

H04 c-di-GMP 応答 Vc1 リボスイッチのリガンド認識部位の変異解析

(富山大理¹・富山大院理工²) ○涌井 健太郎¹・犬塚 早紀²・松村 茂祥²・井川 善也²

H05 RNA 鎖置換回路の転写共役条件での動作およびその検出

(富山大理¹・富山大院理工²) ○石原 功太郎¹・井川 善也²・松村 茂祥²

H06 グループ I リボザイムの集積制御による RNA 多角形の選択的形成と活性評価

(富山大院理工¹・京大 iCeMS²・京大院理³) ○大井 宏紀¹・藤田 大介¹・鈴木 勇輝^{2,3}・杉山 弘^{2,3}・遠藤 政幸^{2,3}・松村 茂祥¹・井川 善也¹

H07 Utilization of algae-hydrolysate as fermentation medium for 2-pyrone 4,6-dicarboxylic acid production

(金沢大院自然¹・金沢大新学術²・農工大生物システム応科³・長岡技科大⁴・日大生資科⁵・農工大院工⁶・森林総合研⁷) ○April N Htet¹・野口 愛¹・仁宮 一章²・柘植 陽太²・梶田 真也³・政井 英司⁴・片山 義博⁵・敷中 一洋⁶・大塚 祐一郎⁷・中村 雅哉⁷・本多 了¹・高橋 憲司¹

H08 黒石茶等植物の脂質成分の研究：n-3 高度不飽和脂肪酸の探索

(石川県大生物資源環境) 平出 郁・石名坂 優・磯部 友里恵・○齋藤 洋昭

- H09 キモトリプシン Lys175 への部位選択的化学修飾による機能変換
(金沢工大応化) ○吉田 達哉・畠山 貴大・川上 徹・堀野 良和・畔田 博文・尾山 廣・相良 純一・小野 慎
- H10 チオエステル法を用いたキモトリプシン Lys175 への部位選択的化学修飾
(金沢工大応化) ○山田 敦志・古賀 雅人・川上 徹・堀野 良和・畔田 博文・尾山 廣・相良 純一・小野 慎
- H11 ジャトロファバイオ燃料電池におけるホルボールエステル濃度の変化
(金沢工大) ○山口 祐弥・東川 聖・土佐 光司
- H12 フッ素ラベル化 DNA を用いた ^{19}F NMR による B-Z 構造転移解析
(北陸先端大院マテリアル) ○楊 卉・平田 千紘・中村 重孝・藤本 健造
- H13 Evaluation of role of hydrogen bonding in deamination of 3-cyanovinylcarbazole mediated photo-cross-linked cytosine in DNA duplex
(北陸先端大院マテリアル) ○Siddhant Sethi・Minako Ooe・Takashi Sakamoto・Kenzo Fujimoto
- H14 核酸塩基編集を指向した新規光応答性核酸の合成とその評価
(北陸先端大院マテリアル) ○高嶋 康晴・中村 重孝・藤本 健造
- H15 配列選択性を有した可逆的 DNA/RNA 光架橋反応の開発
(北陸先端大院マテリアル) ○笹子 しのぶ・川端 勇人・中村 重孝・藤本 健造
- H16 光架橋反応を用いた新規 RNA FISH 法の開発
(北陸先端大院マテリアル) ○狩野 千波・豊里 慧・中村 重孝・坂本 隆・藤本 健造
- H17 光照射をトリガーとした DNA ナノ構造の構築
(北陸先端大院マテリアル) ○長谷川 貴司・中村 重孝・藤本 健造
- H18 局所麻酔薬添加によるラフト模倣構造の熱不安定化
(北陸先端大院マテリアル) ○菅原 恒・下川 直史・高木 昌宏
- H19 負電荷脂質膜への多価カチオン添加による相分離構造の変化
(北陸先端大院マテリアル) ○古田 一夢・下川 直史・高木 昌宏
- H20 脂肪酸添加時の脂質膜の相分離挙動
(北陸先端大院マテリアル) ○大井 克仁・下川 直史・高木 昌宏

- H21 シリンガアルデヒド分解菌を用いた 2-ピロン-4,6-ジカルボン酸の生産
(福井高専環境システム¹・長岡技科大生物機能²) ○久島惇¹・高山勝己¹・上村直史²
- H22 Z-Fc をモデルとした酵母表層提示によるタンパク質間相互作用検出
(福井高専環境システム¹・神戸大院科学技術イノベーション²) ○桂田 康平¹・高山 勝己¹・石井 純²

I. 化学工業

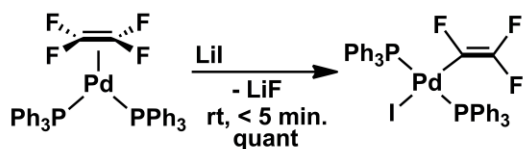
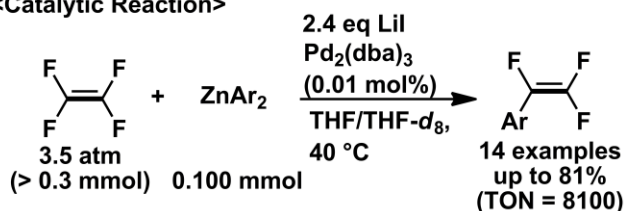
- I01 フローマイクロ合成によるバイオディーゼルの製造
(金沢工大) ○松井 矯・土佐 光司

J. その他

- J01 富山湾沿岸海域における有機汚濁を蛍光 X 線分析から探る
(富山大院理工(理)¹・富山大環安推セ²・富山高専³) ○公地 雄大¹・長田 幸子¹・松本 裕一郎¹・倉光 英樹¹・田口 茂¹・宮武 滝太²・千葉 元³・波多 宣子¹
- J02 大気中ホルムアルデヒド濃度の日変化と季節変化 ー富山市, 富山湾, 立山, 八方尾根ー
(富山大院理工(理)) ○萩原 萌・柴田 歩実・藤成 広明・波多 宣子・倉光 英樹・田口 茂
- J03 防錆性向上に向けた未利用漆の改質研究及び塗膜評価
(明大院理工¹・明大理工²) ○菱田 大允¹・本多 貴之²・宮腰 哲雄²
- J04 シェークフラスコ法による漆の抗菌試験
(金沢工大) ○今井 敦也・小林 愛・土佐 光司

(大阪大学大学院工学研究科) ○生越 専介

フッ素化学工業の基幹工業原料であるテトラフルオロエチレン(TFE)は、地球温暖化係数 Global Warming Potential (GWP)がほぼゼロ($GWP \approx 0$), ($CO_2: GWP = 1$)であり、工業的にも安価な化合物であるために TFE を原料とする高付加価値含フッ素化合物の合成は長い間に渡り待ち望まれていた反応であった。しかし、炭素-フッ素結合は炭素が関与する最も強固な単結合であり、炭素-フッ素結合を切断し新たな炭素-炭素結合を構築することは現在でも非常に困難な課題である。我々は、パラジウムを用いた TFE の炭素-フッ素結合を切断する反応条件の探索から、触媒反応へ応用する手法を用いて研究を展開した。最初の研究成果は、ヨウ化リチウムを用いることで室温においても炭素-フッ素結合が容易に切断される事であった。この発見を手がかりに、パラジウム触媒を用いた TFE と有機金属化合物とのカップリング反応を開発することに成功した。用いる有機金属としては、有機亜鉛化合物 [1]、有機ホウ素化合物 [2]、有機ケイ素化合物 [3] が使用できる (Scheme1)。有機亜鉛化合物とのカップリング反応は、TFE を用いて炭素-炭素結合形成を可能とした世界で初めての触媒反応である。

Scheme 1**<Stoichiometric Reaction>****<Catalytic Reaction>**

TFE をテトラフルオロエチレンユニットとして使用することが可能となれば、TFE の理想的な変換反応のひとつとなることが期待される。また、テトラフルオロエチレンユニットは種々の機能性有機フッ素化合物に含まれている官能基である。そこで、TFE を出発原料とする機能性有機フッ素化合物の合成ターゲットとして、高分解能・省エネルギーを両立させた液晶材料を選んだ。この反応には、より安価であり量論量を使用しても経済的に許容される (場合もある) 銅を用いて反応の検討を行った。この反応において鍵となるのは、有機銅化合物を効率よく発生させること、並びに求電子剤との反応が効率よく進行することであった。

References

- [1] Ohashi, M.; Kambara, T.; Hatanaka, T.; Saijo, H.; Doi, R.; Ogoshi, S., *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 3256-3259.
 [2] Ohashi, M.; Saijo, H.; Shibata, M.; Ogoshi, S., *Eur J. Org. Chem.* **2013**, 443-447. [3] Saijo, H.; Sakaguchi, H.; Ohashi, M.; Ogoshi, S., *Organometallics*. **2014**, *33*, 3669-3672. [4] Saijo, H.; Ohashi, M.; Ogoshi, S., *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 15158-15161.

Transformation of Tetrafluoroethylene via Transition Metal Intermediates

Sensuke Ogoshi

Department of Applied Chemistry, Osaka University, Suita, Osaka 565-0871, Japan

Tel: 06-6879-7392, Fax: 06-6879-7394, e-mail: ogoshi@chem.eng.osaka-u.ac.jp

(住友化学(株) 健康・農業関連事業研究所) 池本 哲哉

近年、有機分子触媒に関する研究が活発化しているが、プロセス化学者にとって有機分子触媒は大いに魅力的である。有機分子触媒による反応は、一般に複雑な前処理を必要とせず、水分のケアもシビアでなく、反応条件も温和であり、設備面での制約も少ない。医薬品合成においては、しばしば重金属が ppm オーダーで残留することが問題となり、厳密な除去工程が必要となるが、有機分子触媒はそもそも金属を含まないため、そのような問題が生じることはなく、後処理に関しても、分液洗浄の後、蒸留や再結晶等を行うことで十分な場合が多い。また、製造プロセスの中で金属錯体触媒を用いた工程がある場合は、原料中の微量不純物の影響を受ける場合があり、原料のメーカーやロットが違うこと等により、正常に反応しなくなるというトラブルをしばしば経験する。その点有機分子触媒反応は、微量不純物の影響を受けにくく、工業化プロセスの堅牢性という観点でも大きなメリットがあると感じる。

そうした中、我々は、様々な医薬化学品のプロセス開発において、有機分子触媒の適用を試みてきた。下図に直截的分子間不斉アルドール反応を鍵反応に用いた抗エイズ薬中間体の合成例¹を示す。本講演では、この他、有機分子触媒を鍵反応に適用したプロセス開発例をいくつか紹介し、課題と今後の展望について述べる。

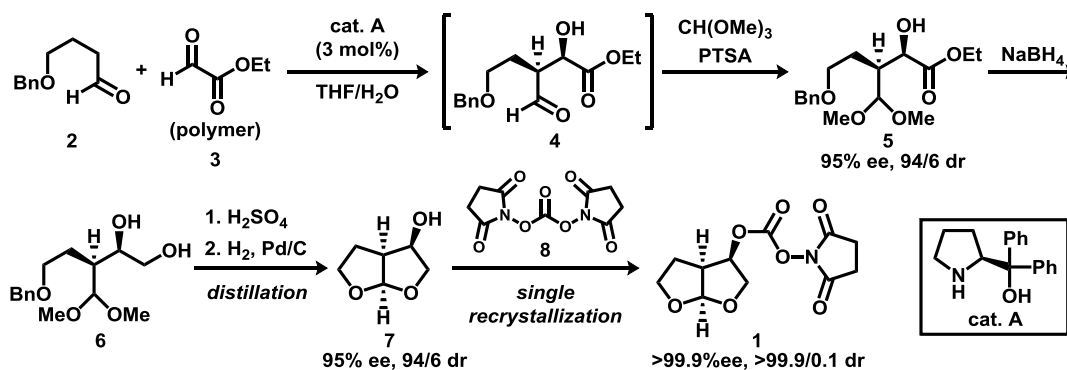


図 有機分子触媒を鍵反応に利用した抗エイズ薬中間体の製造方法

【参考文献】

- 1) Y. Hayashi, T. Aikawa, Y. Shimasaki, H. Okamoto, Y. Tomioka, T. Miki, M. Takeda, T. Ikemoto, *Org. Process Res. Dev.*, **2016**, *20*, 1615 (open access)

Recent Developments in Organocatalysis and their Applications to the Synthesis of Pharmaceutical Compounds

Tetsuya Ikemoto

Health & Crop Sciences Research Laboratory, Sumitomo Chemical Co., Ltd., Hyogo 665-8555, Japan

Tel:0797-74-2146, e-mail: ikemotot2@sc.sumitomo-chem.co.jp

(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

生体膜を構成する代表的な双性イオンリン脂質分子としてホスファチジルコリン(PC)とホスファチジルエタノールアミン(PE)が挙げられる。これらのリン脂質膜に接する水構造の理解は、生体膜の性質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、ヘテロダイン検出振動和周波発生(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。実験では Mondal ら, Chen ら, Hua らにより双性イオンリン脂質膜/水界面での $\text{Im}\chi^{(2)}$ スペクトルは 3300cm^{-1} で強くブロードな正のピークをもつと報告された。しかし、実験だけでは詳細な界面構造を議論することはできない。以前の研究[1]では、1-palmitoyl-2-oleoyl-*sn*-glycero-3-phosphatidylcholine(POPC)/水界面での水素結合構造を、分子動力学(MD)シミュレーションを用いて解明した。今回の研究では、POPC と比べて、疎水基の長さが異なる 1,2-dipalmitoyl-*sn*-glycero-3-phosphatidylcholine(DPPC), 頭部基の異なる 1,2-dipalmitoyl-*sn*-glycero-3-phosphatidylcholine (DPPE), そして代表的な双性イオン界面活性剤である N,N-dimethyl dodecylamine N-oxide(DDAO)の界面の水の水素結合構造を HD-VSFG スペクトルの観点から議論する。

本研究では、MD 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、双性イオン膜/水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 に計算で求めた HD-VSFG スペクトルを示す。PC 膜/水界面での計算結果は実験結果と同様の低波数(3300cm^{-1})の強いピークと高波数(3550cm^{-1})の弱いピークを再現している。DPPE/水界面のスペクトル強度は PC 膜の場合よりもわずかに減少している。また、DDAO/水界面のスペクトルは低波数の正のピークと高波数の負のピークを定性的に再現している。発表当日は、これらのスペクトルに対する界面水構造について議論する。

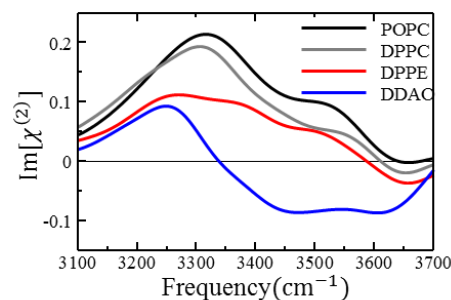


図 1. 計算された HD-VSFG スペクトル

Reference

[1] T. Ishiyama, D. Terada, A. Morita, *J. Phys. Chem.*, **2016**, 7, 216.

Comparison of the hydrogen bonding water structure at the zwitterionic membrane/water interfaces by molecular dynamics simulation

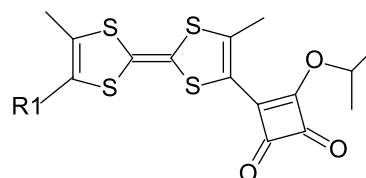
Daichi Terada, Tatsuya Ishiyama, Akihiro Morita

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

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

(富山大院理工) ○小泉 森, 宮崎 章

(緒言) 強い電子求引性を持つ四角酸で置換されたテトラチアフルバレン(TTF)誘導体は、TTF 部位から四角酸部位への分子内電荷移動に基づく、単一分子電導性を示す^{1,2)}。これらの分子に d 電子をもつ遷移金属イオンを配位させることで π -d 相互作用が生じるとともに、 π 電子系から金属イオンへの電子供与・逆供与を通じて分子内電荷移動量も制御できると期待される。本研究では有機溶媒中種々の遷移金属イオン存在下で $\text{Me}_2\text{TTF}(\text{sq}^i\text{Pr})_2$ (**1**), $\text{Me}_3\text{TTFsq}^i\text{Pr}$ (**2**) (sq^iPr : イソプロピル四角酸) の UV スペクトルを測定し、相互作用について検討した。

1, R1= sqⁱPr 2, R1=Me

(実験) Me_2TTF , Me_3TTF をそれぞれ出発原料として **1,2** を合成した。**1,2** のアセトン溶液に CoBr_2 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, FeCl_2 のアセトン溶液をそれぞれ加えて UV スペクトルの測定を行った。

(結果) 二置換体 **1** の溶液に CoBr_2 を加えることで、一置換体 **2** と比較してより大きい吸収極大が 600nm 付近に出現した(Fig.1,2)。四角酸をもたないドナーではこの吸収帯は現れないことから、溶液中では TTF 骨格ではなく四角酸部位が遷移金属イオンと相互作用していることが分かる。したがって四角酸が 2 つ置換した二置換体 **1** では遷移金属イオンと相互作用する部位が増えることにより相互作用が大きくなったと考えられる。発表では他の遷移金属イオンを用いた場合、およびこの吸収帯波長の溶媒依存性についても議論する。

(参考文献)

- 1) Miyazaki,A.; Enoki,T. *New J.Chem.*,**2009**,33,1249
- 2) Miyazaki,A.; Ono,S.; Yamazaki,M. *Phys.Status Solidi C*,**2012**,9,1152

Interaction between TTF derivative with 2 squaric-acid substituents and transition metal ions.

Shin Koizumi, Akira Miyazaki

Graduate School of Science and Engineering, Univ. of Toyama, 3190 Gofuku, Toyama 930-8555, Japan

Tel: 076-445-6824, Fax: 076-445-6703, e-mail: m1671408@eng.u-toyama.ac.jp

(富山大院・理工, 富山大・水素研セ) ○米山優紀, 田口明

【緒言】埋蔵量が豊富な天然ガスなどに含まれるメタン資源を有用な炭化水素に一段階で変換する触媒が求められている。メタン直接転換反応($n\text{CH}_4 \rightarrow \text{炭化水素} + m\text{H}_2$)はこれまで、様々な活性金属を用いて検討されてきたが、活性、選択性の改善や、メタン分解反応($\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + \text{H}_2$)による触媒失活の抑制が課題となっている。本研究では担体外表面にのみ活性点を担持できるバレルスパッタリング法の特徴を生かし、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、石英 SiO_2 を触媒担体として、Fe を担体表面に担持した触媒のメタン転換反応活性と選択性を評価した。

【実験】触媒調製は、活性金属(Fe 0.2 wt%)、担体($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、石英 SiO_2)を用いて、バレルスパッタリング装置によって行った。触媒反応の活性は固定床流通式反応装置を用いて評価した。石英製反応管に調製した触媒(0.10 g)と窒化ケイ素(0.10 g)との混合物を充填し、 1000°C で0.5時間水素還元した後、Ar 雰囲気中にて所定温度まで冷却した。続いて、 $\text{CH}_4(90\%)/\text{N}_2(10\%)$ ガス(50 cm^3/min)を導入し、メタン転換反応を行った。生成物の分析について、メタンと水素の定量は TCD ガスクロマトグラフ(Active Carbon カラム)を用い、他の炭化水素の定量は FID ガスクロマトグラフ(Porapak Q カラム)を用いて行った。メタン転化率と選択率、収率は次式より求めた。

$$\text{メタン転化率}[\%] = \frac{\text{導入したメタン}[\text{cm}^3] - \text{未反応のメタン}[\text{cm}^3]}{\text{未反応のメタン}[\text{cm}^3]} \times 100$$

$$\text{C}_x \text{ 選択率}[\%] = \frac{\text{目的生成物}(\text{C}_x)[\text{cm}^3]}{\text{全生成物}[\text{cm}^3]} \times 100 \quad \text{収率}[\%] = \frac{\text{メタン転化率}[\%] \times \text{選択率}[\%]}{100}$$

【結果及び考察】図 1 に反応温度におけるメタン転化率の変化を示した。Fe/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒と Fe/ SiO_2 触媒で、約 600°C からメタンの分解が確認された。また 800°C から炭化水素の生成が示唆され、反応終了後には炭素の析出とナフタレン臭が認められた。さらに Fe/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒と Fe/ SiO_2 触媒において、エチレンとエタン、およびプロピレンとプロパンの相関について検討した。C2, C3 炭化水素の両方で、アルカン収率はアルケン収率と相関があるとわかった。これはアルカンの脱水素化によりアルケンが生成することに起因していると考えられる。

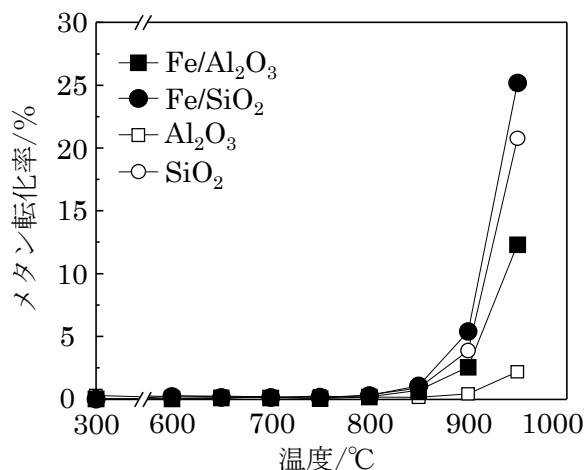


図1. 各反応温度におけるメタン転化率の変化

Methane decomposition over supported Fe catalysts prepared by barrel-sputtering method

Yuki Yoneyama, Akira Taguchi

Hydrogen Isotope Research Center, University of Toyama, Toyama 930-8555, Japan

Tel: 076-445-6925, Fax: 076-445-6931, e-mail: atagu@ctg.u-toyama.ac.jp

(富山大院理工) ○荒俣 雄輝, 大澤 力

1. 緒言

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アセト酢酸メチルのエナンチオ面区別水素化反応で高い立体選択性でアルコール体を与える。反応に影響を与える因子にはニッケル基材や担体の種類などがあるが、炭素素材は、表面積の高さなどから担体としての良い効果が予想される。しかし、エナンチオ面区別反応に用いる触媒担体に炭素素材を用いた例は少ない。本研究では、炭素素材として活性炭を用いた修飾担持ニッケル触媒を用いて、アセト酢酸メチルのエナンチオ面区別水素化反応を行った。そして、触媒の調製条件が水素化活性および鏡像異性体過剰率(e.e.)に与える影響を検討した。

2. 実験

<担持ニッケル触媒の調製>活性炭 3.2 g を硝酸中で加熱し、酸化処理した。その活性炭を 8%硝酸ニッケル 6 水和物水溶液 30 cm³ 中で攪拌後、蒸発乾固した。窒素気流中 400 °C で 3 時間焼成後、水素気流中で 1 時間処理し、20 wt.%活性炭担持ニッケル触媒を得た。

<修飾触媒の調製>イオン交換水 50 cm³ に酒石酸 0.50 g, NaBr 0.75 g を溶解させ、1 mol dm⁻³ NaOH 水溶液で pH 3.2 に調整した。この修飾液に担持ニッケル触媒を浸漬し、100 °C で 1 時間保った。その後触媒をイオン交換水、メタノール、THF で順次洗浄した。

<エナンチオ面区別水素化>アセト酢酸メチル 5.0 g, 酢酸 0.10 g, THF 10 cm³ と洗浄した修飾触媒を攪拌式オートクレーブに入れ、水素圧 9 MPa, 100 °C で 20 時間水素化を行った。

3. 結果と考察

図 1 に硝酸による活性炭表面の酸化処理時の硝酸の濃度が還元率と e.e. に与える影響を示す。硝酸の処理により還元率が大きく向上した。図 2 に 20%硝酸で処理した活性炭を用いた場合、水素処理温度が還元率・e.e. に与える影響を示す。水素処理温度を上昇すると e.e. が大きく向上することが明らかとなった。500 °C で水素処理した触媒を用いたときに還元率 98%, 76% の e.e. を得ることができた。

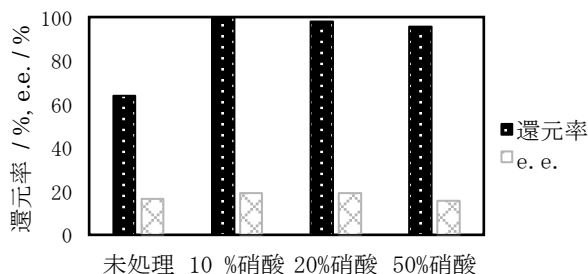


図1: 硝酸処理が還元率e.e. に与える影響

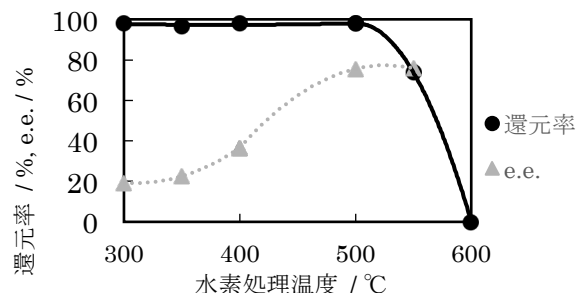


図2 水素処理温度が還元率e.e. に与える影響

Studies of the enantio-differentiating hydrogenation of methyl acetoacetate over activated carbon supported nickel catalyst

Yuki Aramata, 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)

A05

市販のニッケル微粉を用いた種々の光学活性 3-ヒドロキシカルボン酸エステルの簡便な調製

(富山大院・理工) ○大澤 力, 若杉 昌弘

【緒言】(R,R)-酒石酸修飾ニッケル触媒は、 β -ケトエステル類のエナンチオ面区別水素化において高い立体選択性でアルコール体を与える。この触媒は通常ラネーニッケル、還元ニッケル触媒などをニッケル基材とし、その表面ニッケル光学活性な酒石酸を吸着する事により調製されるが、展開（ラネーニッケル）、高温での水素ガスによる触媒の活性化（還元ニッケル）、などの前処理が必要である。我々は市販のニッケル微粉を水素ガスによる活性化をせずに直接修飾溶液に浸漬することにより、触媒の活性化と表面修飾が同時に行える簡便な修飾触媒の調製法を報告した¹⁾。今回この触媒調製法を用いて、種々の 3-オキシカルボン酸エステルのエナンチオ面区別水素化を 60~120 °Cで行い、主に水素化温度が還元率・立体選択性に与える影響について検討した。

【実験】【修飾触媒の調製】イオン交換水 50 cm³に酒石酸 0.5 g, NaBr 2.0 g を溶解させ、1 mol dm⁻³ NaOH 水溶液で pH 3.2 に調整した。この修飾液に、市販のニッケル微粉(0.5 g, Aldrich, 5 μ m)を浸漬し、100 °Cで 1 時間保った。その後、触媒をイオン交換水 10 cm³, メタノール 25 cm³ で 2 回, THF 10 cm³ で 2 回, 順次洗浄した。【エナンチオ面区別水素化】基質 21.5 mmol, THF 10 cm³, 酢酸 0.1 g の混合溶液とともに修飾触媒を攪拌式オートクレーブに入れ、初期水素圧 9 MPa で 20 時間水素化反応を行った。

【結果と考察】表 1 に種々の 3-オキシカルボン酸メチルのエナンチオ面区別水素化において、水素化温度が還元率、立体選択性に与える影響を示す。また、これまでに報告されているラネーニッケル触媒を用いた場合と比較した。ニッケル微粉触媒を用いた場合は、いずれの基質を用いた場合も 100 °Cの水素化で 90%以上の高い立体選択性が得られた。高温での水素ガスによる事前の触媒の活性化を必要としない簡便な方法で、高い光学純度を持つアルコール体を得ることができた。シクロプロピル基を持つ基質を除いて、60 °Cより 100 °Cでの水素化の方が高い立体選択性が得られた。一方、ラネーニッケルを用いた場合、100 °Cよりも 60 °Cで高い立体選択性が得られることが報告されている²⁾。水素化温度による立体選択性の相違の理由については、詳細は明らかとなっていないが、本研究により、ニッケル基材の種類により、水素化温度の立体選択性に与える影響が異なることが示唆された。

表 1 種々の 3-オキシカルボン酸メチルのエナンチオ面区別水素化

基質 R-COCH ₂ COOCH ₃	立体選択性 / % (水素化温度 / °C)		
	ニッケル微粉		ラネーニッケル ²⁾
CH ₃ -	61 (60)	91 (100)	86 (60) 86 (100)
CH ₃ CH ₂ -	86 (60)	96 (100)	94 (60) 91 (100)
Cyclopropyl-	94 (60)	94 (100)	98 (60) 95 (100)
(CH ₃) ₂ CH-	92 (60)	95 (100)	96 (60) 88 (100)

1) T. Osawa, T. Kizawa, F. Takano, S. Ikeda, T. Kitamura, Y. Inoue, V. Borovkov, ChemCatChem, 6 (2014) 170-178.

2) T. Sugimura, Catal. Surv. Jpn., 3 (1999) 37-42.

Facile syntheses of optically active esters of 3-hydroxyalkanoic acids using commercial fine nickel powder
Tsutomu Osawa, Masahiro Wakasugi
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) ○杉澤宏樹¹, 堀優太², 井田朋智^{1,2}

【序】近年、レーザー技術の発展により、今まで不可能であった高速現象(フェムト秒オーダー)が観測可能になり、分子、原子レベルのダイナミクスの理解が飛躍的に深まった。フェムト秒レーザーパルスを用いることで化学反応中間体を直接観測し、逐次追跡する研究も報告されている。実験技術が進歩する一方で、理論的に高速現象を解析する手法として量子波束ダイナミクスが挙げられる。この手法は、波束として化学現象を視覚的にとらえることができること、同位体効果の影響を観測できることなど化学反応における重要な知見を得るのに適している。しかし、多次元系や多準位系でのシミュレーションが困難である点や、計算領域における精度の不均一性などの課題が存在する。近年、その解決策の一つとして Bohmian mechanics(BM)が提案された^[1]。この手法は従来よりも計算コストが低く、多次元系や多準位系への適用が期待されているほか、Lopreore や Wyatt らにより精度の不均一性が発生しないアルゴリズムが提案されている^[2]。

BM における理論展開の中には量子力学に基づく流体力学形式が顕れる。つまり、量子波束のダイナミクスに対して、現在広く使われている古典流体力学的アルゴリズムを援用することが可能と考えられる。これまでに流体力学分野でよく用いられる補間法や微分法に加え、Lagrange 座標や Arbitrary Lagrangian and Eulerian 座標を BM に適用した研究が報告されている^[3]。

そこで、本研究では BM に対し古典的流体力学アルゴリズムを導入することで計算精度の向上を目指し、モデルポテンシャル上における量子波束シミュレーションと解析解を比較することで、BM の問題点の原因を特定し、その対策を考案する。

【理論】BM では、波動関数を $\Psi(x, t) = \exp[C(x, t) + iS(x, t)/\hbar]$ と表す。ここで、 $S(x, t)$ は実数の作用関数で、 $C(x, t)$ は $\rho(x, t) = |\psi(x, t)|^2 = \exp(2C(x, t))$ に対応した実数の関数である。この波動関数から、以下の2つの連立方程式が時間依存の Schrödinger 方程式と完全に等価になる。

$$\frac{\partial S(x, t)}{\partial t} + \frac{1}{2m} S_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m} [C_2 + C_1^2] + V = 0, \quad \frac{\partial C(x, t)}{\partial t} + \frac{1}{2m} [S_2 + 2C_1 S_1] = 0$$

ここで、量子効果由来の \hbar を持つ $-\hbar^2[C_2 + C_1^2]/2m$ は量子ポテンシャル、 V は古典ポテンシャルである。ゆえに、作用関数 $S(x, t)$ の式は、古典 Hamilton-Jacobi(HJ)方程式に量子ポテンシャルを加えた量子 HJ 方程式とみなせる。また、実数の関数 $C(x, t)$ の式は連続の方程式であり、これらの点が古典流体力学形式との類似性を示している。

【参考文献】

- [1] D. Bohm, Phys Rev. 85, 166 (1952); 85, 180 (1952).
 [2] C. L. Lopreore; R. E. Wyatt, Phys. Rev. Lett., 82, 5190 (1999).
 [3] B. K. Kendrick, J. Chem. Phys., 119, 5805 (2003).

Quantum wave packet dynamics based Bohmian trajectory

Hiroki Sugisawa, Yuta Hori, Tomonori Ida

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

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

A07 セバシン酸イミダゾリウム結晶における相転移とプロトン伝導性

(金沢大理工) ○成瀬真仁, 山岸諒, 大橋竜太郎, 井田朋智, 水野元博

【序論】 近年、燃料電池の電解質材料として固体の高プロトン伝導体が注目を集めており、イミダゾールを含む多様な固体高プロトン伝導物質についての研究が行われている。ジカルボン酸イミダゾリウム結晶においては、有機結晶としては高いプロトン伝導性を示すことが知られている。そのうちの一つ、セバシン酸イミダゾリウム結晶は 330K 以上で 10^{-4} S/cm のオーダーのプロトン伝導率を示す^[1]。そこで、本研究では温度変化に伴うセバシン酸イミダゾリウム結晶の状態変化とプロトン伝導性の関係について調べた。

【実験】 電気伝導率の測定には Toyo Corporation TY4100-300 抵抗測定システムを用い、DSC の測定には RigakuThermo Plus EVO DSC8230 を用いた。

【結果・考察】 図 1 に室温から 400 K までの DSC の測定結果を示す。昇温時 327 K と 351 K に熱異常が観測された。327 K の熱異常は固相間の相転移が存在することを示唆している。また、351 K の熱異常は融解によるものである。図 2 は、室温から 340 K まで加熱した後 200 K まで冷却し再び加熱した DSC の結果である。この時、固相間の相転移温度は 300 K となった。

図 3 はプロトン伝導率の温度変化を示す。プロトン伝導率の測定は 303 K から 343 K までの温度範囲で加熱冷却を 3 回繰り返した。

1 回目の加熱過程では、固相間相転移温度付近でプロトン伝導率は急激に増大し、高温相では 10^{-4} S/cm のオーダーとなった。一度高温相まで温度を上げると、その後温度を下げてプロトン伝導率に著しい減少は見られなかった。図 4 は、高温相 (338 K) でのプロトン伝導率の時間変化を示す。高温相の高プロトン伝導状態は長時間安定であることがわかる。また、一度高温相に相転移させた結晶は室温でも長時間 (157 時間以上) 10^{-4} S/cm のオーダーの高いプロトン伝導率を示した。

【参考文献】

[1] K. Pogorzelec-Glaser, J. Garbarczyk, Cz. Pawlaczyk and E. Markiewicz, *Mat. Sci. Pol.*, **24** (2006) 245-252.

Phase transition and proton conductivity in Imidazolium Sebacate Crystal

Masahito Naruse, Ryo Yamagishi, 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: n.mass@stu.kanazawa-u.ac.jp

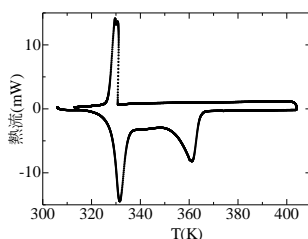


図 1 室温以上での DSC 曲線

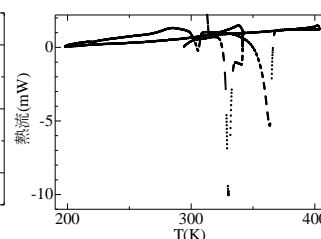


図 2 200~403 K での DSC 曲線

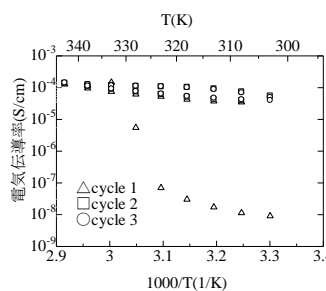


図 3 プロトン伝導率の温度変化

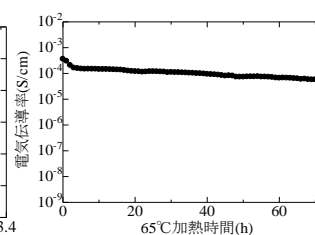


図 4 338 K でのプロトン伝導率の時間変化

A08

スピン反転参照を用いた等核二原子分子の解離ポテンシャル

(金沢大・理工¹、金沢大院・自然²) ○茂木眞智¹、堀優太²、井田朋智^{1,2}

【序論】量子化学計算は化学分野のみに留まらず工学、生物学など様々な研究分野で用いられている。また現在のコンピュータ技術の発展により、未知物質の安定構造や新規反応経路の探索など、非常に高精度な計算が可能となってきた。しかし、その基礎となる Hartree-Fock 法(HF)では、分子の解離状態を記述することが困難であるという問題を常に包含している。その原因の一つとして、制限型 HF(RHF)法では α スピンと β スピンを同じ軌道に制限していることが挙げられる。これに対して α スピンと β スピンを異なる軌道に入れることにより、その原因を改善する非制限型 HF(UHF)法が存在する。ただし、この方法では波動関数にスピン混入が必然的に存在するため、スピン対称性が保たれない問題が発生する。勿論、多参照法(MR)を用いることでこれらの問題は克服可能であるが、計算時間の甚大な増加という課題があり、一般的に興味ある系に適用するのは困難である。そこで、本研究では最小限の計算で分子の解離状態を表現することを目標とし、スピン反転参照(Spin-Inversion Reference (SIR))を用いた HF 法の改善と、その数値的検証として等核二原子分子の解離ポテンシャルの再現を行った。

【理論と計算方法】SIR では水素分子の UHF 基底状態 $|\Psi_{UHF}^1\rangle = |\psi_{1s}\bar{\psi}'_{1s}\rangle$ とそのスピンを反転させた状態 $|\Psi_{UHF}^2\rangle = |\psi'_{1s}\bar{\psi}_{1s}\rangle$ に注目する。この二状態の線形結合である $|\Psi_{SIR}\rangle = N(|\Psi_{UHF}^1\rangle + |\Psi_{UHF}^2\rangle)$ (N は規格化因子)を用いることにより、UHF 波動関数を用いながらもスピン混入を除いた純粋な一重項状態を持つ波動関数が得られる。SIR から得られるエネルギーは、 $\langle \Psi_{SIR} | \hat{H} | \Psi_{SIR} \rangle = 2N^2(E_{UHF} + E_c)$ となる。 E_{UHF} は UHF 法によるエネルギーであり、 $E_c = \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 (\psi(1)\psi'(2))^* \hat{H}(\psi(2)\psi'(1))$ と表記される。種々の方法で水素分子の解離ポテンシャルを計算した結果を図 1 に示す。SIR, RHF, UHF は PyQuante[1]を用いて計算した。FullCI は gaussian09 を用いた。SIR の計算結果は FullCI と同じ解離ポテンシャルを再現することが分かった。

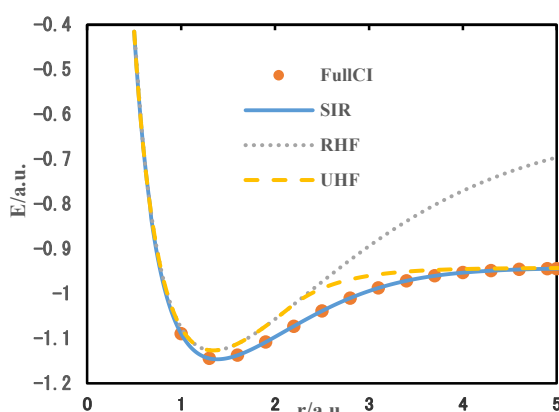


図 1 水素分子の解離ポテンシャル

[1] Muller, R. (2005). *PyQuante*. <http://pyquante.sourceforge.net>

Dissociation energy surface of homonuclear diatomic molecule with Spin-Inversion Reference

Masato Mogi, Yuta Hori, Tomonori Ida

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

Tel:076-264-5924, Fax:076-264-5742, Email:masatomogi@stu.kanazawa-u.ac.jp

(北陸先端大院・マテリアル) ○山本遼太, 下川直史, 高木昌宏

[背景・目的]

リン脂質は水中で自発的に脂質二重膜構造を形成し、これが閉じた構造をリポソームという。リポソームは細胞膜のモデル系として注目されており、特に多成分の脂質から成るリポソームでは組成の不均一な構造が形成される。これは相分離として理解され、細胞膜におけるラフトと対応付けられている。リポソームの構造制御は細胞機能の理解だけではなく、工業的な応用に関しても重要である。しかし、リポソームはその安定性のため構造を変化させるためには外部からの擾乱が必要となる。そこで、本研究では塩や電場に応答する荷電脂質膜の基礎的な相分離制御を目指し、浸透圧による張力による相分離ドメインの観察を行った。

[実験方法]

脂質は負電荷不飽和脂質(DOPG、DOPS)、中性飽和脂質(DPPC)、そして Cholesterol を用いた。また蛍光試薬として Rhodamine DHPE を用いた。リポソームは静置水和法で作成し、リポソーム内の溶液濃度が高くなるようにグルコースを用いてサンプルを調整した。観察は蛍光顕微鏡を用いて行った。

[結果]

中性脂質を用いたリポソームへの浸透圧による張力印加は、膜面に相分離ドメインを誘起させることが報告されている[1]。本研究における荷電脂質を含むリポソームにおいても、その内外のグルコース濃度の勾配による相分離ドメインの発生が確認された(Fig.1)。またコレステロールを含む荷電脂質は中性の系よりも相分離が大きく抑制されることがわかった。荷電脂質を含むリポソームの各組成比の変化と浸透圧由来の張力印加による相分離ドメインの発生やその相状態、そしてコレステロールの影響について議論する。

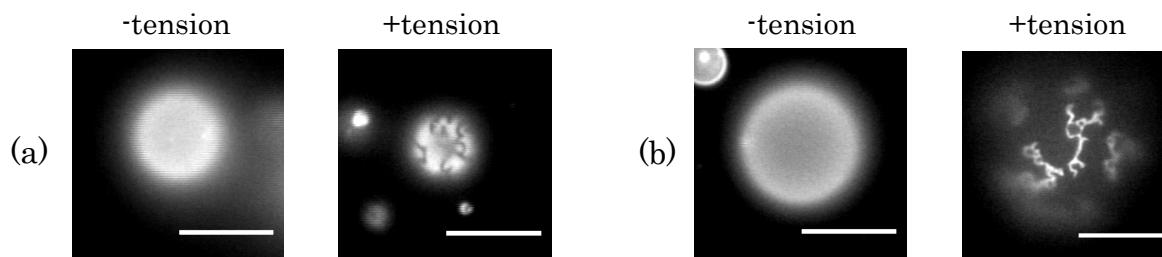


Fig.1 荷電脂質を含むリポソームへの張力印加による相分離ドメインの誘起。

(a) DOPG/DPPC/Chol=50/50/0 (b) DOPS/DPPC/Chol=30/70/0 Scale bar: 8 μ m

[参考文献]

[1] T. Hamada, Y. Kishimoto, T. Nagasaki, M. Takagi, *Soft Matter*, **7**, 9061-9068 (2011)

Phase separation induced by osmotic pressure in charged lipid membranes

Ryota Yamamoto, Naofumi Shimokawa, Masahiro Tkagi

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

Tel: 0761-51-1650, e-mail: s1530058@jaist.ac.jp

A10 シクロデキストリン包接化合物への超高压印加にともなう構造変化 とゲスト放出挙動

(福井大・工) ○竹下享介, 笠川幹明, 加藤千依, 久田研次

1. 目的 シクロデキストリン (CD) は、疎水性空隙内に様々な有機分子を包接する。この包接現象は、薬剤となるゲスト分子の徐放・安定化・可溶化などに利用される。また、包接化合物に圧力を印加するとルシャトリエの原理に従い、系の平衡は総体積が小さくなるようにシフトする。一方で、超高压を印加した包接化合物の固体を大気圧下に戻すと、大気圧下における平衡状態に至るまでに履歴が残り、ゲスト分子の放出抑制につながることを示してきた。本研究では、ゲスト分子サイズが圧力処理履歴に及ぼす影響について検討した。

2. 実験方法 揮発性のゲスト分子として、分子サイズの異なるメントール、リモネン、カンファー、2-メチルチアゾリン (2MT)、4-エチル-2-メチルチアゾリン (4E2MT) およびヒノキチオール (HT) を使用した (表 1, ゲスト分子の長軸方向に直交する 2 軸の長さ d_1, d_2)。これらのゲスト分子と、 β -CD あるいは γ -CD の包接化合物を調製し、静水圧あるいは動圧を印加した。静水圧処理では、ナイロン袋に封入した試料に 700 MPa までの圧力を印加した。動圧処理では、200 MPa まで昇圧した試料溶液を、ウォータージェットとして衝突させた。ゲスト放出に伴う包接化合物重量の経時変化を、水晶振動子微量天秤 (QCM) により計測し、ゲスト放出速度を求めた。圧力印加前後の包接化合物の組成を $^1\text{H-NMR}$ 測定により、圧力印加が包接構造に及ぼす影響を FT-IR 測定により評価した。

3. 結果と考察 包接化合物の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルは圧力印加前後で変化せず、処理途中での分解などは確認されなかった。超高压を印加すると、メントール、カンファーとリモネンの放出速度は低下し、逆に HT の放出は加速された (表 2)。メントールの分子サイズは d_1 のみ β -CD の分子内空隙サイズ (0.70 nm) と同程度であり、この系で圧力印加による放出速度の低下が顕著であった。メントール/ β -CD 包接化合物に圧力を印加すると、ゲスト分子のメチル基の伸縮運動が抑制された。 d_1 と d_2 がともにシクロデキストリンの空隙サイズとマッチングしているカンファー/ β -CD 包接化合物では、ゲスト分子の放出は圧力処理前から低速であった。また、2MT と 4E2MT の d_1 と d_2 はともに 0.60 nm 以下であり、これらと β -CD の包接化合物の放出速度は速く、圧力印加による減速効果もみられなかった。これらの包接化合物では、超高压の印加によりゲスト分子が液相として浸み出すほど親和性が低かった。

表 1 ゲスト分子のサイズ。

ゲスト分子	d_1 / nm	d_2 / nm
2MT	0.55	0.44
4E2MT	0.60	0.50
HT	0.64	0.54
リモネン	0.61	0.60
メントール	0.72	0.51
カンファー	0.74	0.69

表 2 包接化合物のゲスト分子の放出速度。

ホスト分子	ゲスト分子	処理圧力 / MPa	k_0/k_p ^{c)} / hr ⁻¹
β -CD	HT	700 ^{a)}	0.625
β -CD	リモネン	200 ^{b)}	1.43
β -CD	メントール	200 ^{b)}	31.9
β -CD	カンファー	200 ^{b)}	3.4

a) 静水圧処理, b) 動圧処理, c) k_0 : 未処理の包接化合物のゲスト放出速度, k_p : 圧力処理した包接化合物のゲスト放出速度。

Structural change and guest release from cyclodextrin inclusion complex treated at ultra-high pressure.

Kyosuke Takeshita, Mikiaki Kasakawa, Chie Kato, Kenji Hisada

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

Tel: 0776-27-8574, Fax: 0776-27-8747, e-mail: k-hisada@u-fukui.ac.jp

(福井工大環境情報¹・福井工大院工²) ○上松伯章¹, 佐々木美緒², 竹下達哉², 原道寛^{1,2}

【緒言】エレクトロルミネッセンスやトランジスタのような有機デバイス材料として使用されている芳香族化合物はデバイスの耐久性や性能向上のために堅牢な分子設計がなされている。しかしながら、芳香族化合物は環境負荷へリスクを与える可能性のある難水溶性や耐候性などの特性を有している。先行研究として、我々はシクロデキストリン(CD)を用いた直鎖芳香族炭化水素の水溶液への可溶化およびレーザーフラッシュフォトリシス法を用いた2光子イオン化(TPI)を検討し、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)によって変化することを見出している¹⁾。本研究では4個のベンゼン環同士が縮環した芳香族化合物であるピレン(Py)を対象に、CD水溶液中におけるTPIを検討した。

【実験】アセトニトリル(AN)にPyを溶解させた溶液と水(H₂O)にそれぞれ α -, β -, γ -CD (10, 1 mM)を溶解させた溶液を1:9の体積比で混合することで、Pyと各種CDとの抱接錯体(Py/CD)を調製した。AN中におけるPyの濃度は、 α -, β -CD水溶液へ添加時に 1.9×10^{-4} M、 γ -CD水溶液へ添加時に 6.3×10^{-5} Mとした。その後、調製したPy/CDの吸収スペクトル、蛍光スペクトル、蛍光寿命(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。また、Nd:YAGレーザー光(266 nm, 10-20 mJ pulse⁻¹)を照射し、水和電子(e_{aq}^-)の過渡吸収($\Delta Abs.$)を観測した。得られた $\Delta Abs.$ 値よりPyの Φ_{ion} を算出した。

【結果・考察】Py/CDの水溶液に266-nmレーザー光を照射した結果、観測波長720 nmにおいて、 e_{aq}^- に帰属される $\Delta Abs.$ が観測された。このことから、Pyの光イオン化が示唆された。しかし、266-nmレーザー光照射による1光子吸収(4.7 eV)では、PyのIP (7.4 eV)に2.7 eV届かず、光イオン化は起こらない。よって、Pyの光イオン化は励起一重項状態(S₁, 3.3 eV)を経たTPIであることが示唆された。 α -CD (10 mM)共存下におけるPyの Φ_{ion} は約65.0%と算出された。ここで、Py/ β -CD、Py/ γ -CDの Φ_{ion} は約0.4%-2.0%と算出され、Py/ α -CDよりも低い値を示した。これは、CDの空孔内にPyが深く抱接されることで溶媒和の安定化エネルギーの影響を受けにくいためと考えられる。また、 γ -CD空孔内ではPyがエキシマーを形成している可能性が考えられる²⁾。その根拠として、Py/ γ -CDの蛍光スペクトルを測定した結果、480 nm付近にPyのエキシマー発光が観測された(Fig. 1)。この結果より、Py/ γ -CDの Φ_{ion} はエキシマーの形成によって、PyのS₁の濃度が減少したためと示唆された。よって、 α -CDがPyのTPIに最も有用であると示唆された。各種CD共存下(1 mM)についても合わせて報告する。

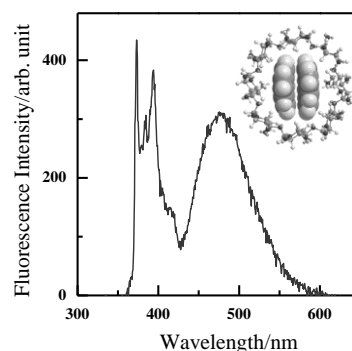


Fig.1 Fluorescence spectrum of Py/ γ -CD complex in AN/H₂O (1:9 v/v). Inset shows the minimum energy structures of Py/ γ -CD complex calculated by MM2.

【参考文献】1) T. Takeshita, Y. Kasaba and M. Hara., *J. Photochem. Photobiol., A: Chemistry*, **2016**, 321, 128. 2) M. Hara, S. Tojo, K. Kawai, T. Majima, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2004**, 6, 3215.

Laser Two-Photon Ionization of Pyrene in the presence of Cyclodextrin

Takanori Uematsu¹, Mio Sasaki², Tatsuya Takeshita², Michihiro Hara^{1,2}

Department of Environment and Food Science¹, Department of Applied Science and Engineering²,

Fukui University of Technology, Fukui 910-8505, Japan

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

A12

シクロデキストリン共存下におけるピセンの2光子イオン化

(福井工大環境情報¹・福井工大院工²) ○久保葉月¹, 佐々木美緒², 竹下達哉², 原道寛^{1,2}

【諸言】多環芳香族化合物は耐候性や難水溶性等の特徴を有しており、水環境などへの残留の可能性が懸念されている。本研究ではこれまでに Phenanthrene (PH)や Chrysene (Ch)などの芳香族化合物に対して、シクロデキストリン(CD)を用いた水溶液への可溶化およびレーザー2光子イオン化(TPI)を検討している¹⁾。また、溶媒和の安定化エネルギーや蛍光寿命(τ)が TPI に寄与していることを明らかにしている²⁾。本研究では Ch よりベンゼンが一つ多い Picene (Pi, Fig.1)を対象として、各種 CD 水溶液中における TPI を検討した。また、 τ との比較検討、CD の濃度効果、PH および Ch の TPI との比較検討を行った。

【実験】アセトニトリルに Pi (7.0×10^{-5} M)を溶解させた溶液と水にそれぞれ α -CD、 β -CD、 γ -CD (10, 1 mM)を溶解させた溶液を 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)を用いて測定し、蛍光寿命測定装置(HAMAMATSU, C11367)を用いて τ を測定した。その後、同条件のサンプル

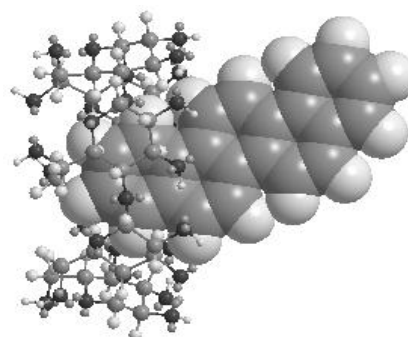


Fig.1 Minimum energy structure of Pi/ α -CD complexes by using MM2 calculation.

に対して、Nd:YAG レーザー光(266 nm, 15 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 Pi のイオン化量子収率(Φ_{ion})を算出した。また、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で算出した。

【結果・考察】各 CD (10 mM)共存下における Pi 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。これは、Pi 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(3.0 eV)が生じる。しかし、Pi の IP (6.3 eV)にはエネルギー的に 1.6 eV 届かないため、2 光子以上で Pi がイオン化したことが示唆された。 Φ_{ion} は α -CD、 β -CD、 γ -CD 共存下においてそれぞれ $3.4 \pm 0.1\%$ 、 $1.9 \pm 0.1\%$ 、 $1.7 \pm 0.1\%$ と算出された。また、 τ_{av} はそれぞれ 6.1 ns、3.5 ns、6.3 ns を示した。このことから、各 CD 共存下における Pi の Φ_{ion} は τ に依存せず、溶媒和の安定化エネルギーの寄与を受けていることが示唆された。CD の濃度効果(10 mM \rightarrow 1 mM)についても合わせて報告する。

【参考文献】 1) T. Takeshita, Y. Kasaba, K. Kubota, A. Yano, M. Hara, *Memoirs of Fukui University of Technology*, **2015**, 45, 277-284. 2) T. Takeshita, Y. Kasaba, M. Hara, *J. Photochem. Photobiol., A: Chemistry*, **2016**, 321, 128-136.

Two-Photon ionization of Picene in the presence Cyclodextrin

Hazuki Kubo¹, Mio Sasaki², Tatsuya Takeshita², Michihiro Hara^{1,2}

Department of Environment and Food Science¹, Department of Applied Science and Engineering²,

Fukui University of Technology, Fukui 910-8505, Japan

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

A13

レーザーフラッシュフォトリシス法を用いた水溶液中における農薬分子の光イオン化

(福井工大院工) ○佐々木美緒, 竹下達哉, 原道寛

【緒言】これまで本研究室は、メチルカーバメイト系殺虫剤やジニトロアニリン系除草剤のような農薬分子を対象として、シクロデキストリン(CD)水溶液中における低負荷環境中での2光子イオン化(TPI)を検討し、イオン化量子収率(Φ_{ion})が包接錯体形成に伴う溶媒和の安定化エネルギーや蛍光寿命(τ)の影響に起因していることを報告している¹⁾。本研究では、果樹等に使用されているアニリド系殺菌剤のボスカリド(2-chloro-N-(4'-chlorobiphenyl-2-yl)nicotinamide: **Bosc**)を対象とし、各種 CD 共存下の水溶液にレーザー光パルス照射を用いて TPI の検討を行った。また、 Φ_{ion} を算出し、 τ との比較検討も行った。

【実験】アセトニトリル(AN)中における **Bosc** と水(H₂O)における各 CD(α -, β -, γ -CD)を 1:9 の体積比で調製した。その後、吸収スペクトル、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)を用いて測定した。また、観測光としてキセノンランプを用い、Nd:YAG レーザー光(266 nm, 30 mJ pulse⁻¹) (Spectra-Physics, GCR-130-10)を照射し、観測波長 720 nm における水和電子(e_{aq}⁻)の過渡吸収($\Delta Abs.$)を観測した。得られた $\Delta Abs.$ 値より **Bosc** の Φ_{ion} を算出した。**Bosc** と各 CD との包接錯体(**Bosc/CD**)の最安定化構造は、分子力学法 MM2 の Minimize energy により算出した(Fig.1)。

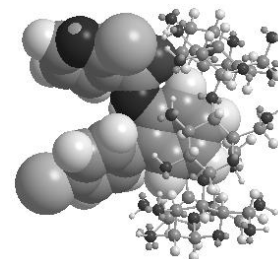


Fig.1 Minimum energy structure of **Bosc** incorporated into α -CD calculated by MM2.

【結果・考察】**Bosc/CD** の蛍光スペクトルは CD 非存在下と比較して、蛍光極大波長のブルーシフトが観測された。また、AN/H₂O(1:9 v/v)溶液中の α -, β -, γ -CD 共存下における **Bosc** の Φ_{ion} はそれぞれ 0.22±0.02%, 0.31±0.05%, 0.40±0.02% と算出され、**Bosc** の TPI において γ -CD が最も有用であることを見出した。また、このときの τ_{av} は 2.3 ns, 2.2 ns, 2.3 ns と得られ、各 CD 共存下 **Bosc** の Φ_{ion} は τ に依存していないことが確認された。よって、各 CD 共存下 **Bosc** の TPI は溶媒和の安定化エネルギーの寄与が影響していると示唆された。また、CD の濃度効果(10 mM → 1 mM)を検討した結果、 τ_{av} が短くなるとともに各 CD 共存下における **Bosc** の Φ_{ion} もそれぞれ減少した(Fig.2)。このことから、CD の濃度効果においては溶媒和の安定化エネルギーよりも τ の寄与の方が大きいと示唆された。

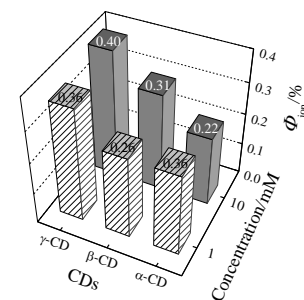


Fig.2 Column chart graph of Φ_{ion} of **Bosc** in the presence of CDs(10, 1 mM) in AN/H₂O (1:9 v/v).

【参考文献】 1) T. Takeshita, M. Sasaki, A. Yano, M. Hara, *Memoirs of Fukui University of Technology*, **2016**, *46*, 180-187.

Photoionization of Agrochemical Molecules in Aqueous Solution by using Laser Flash Photolysis

Mio Sasaki, Tatsuya Takeshita, Michihiro Hara

Department of Applied Science and Engineering, Fukui University of Technology

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

(福井工大院工) ○矢野篤, 竹下達哉, 原道寛

【緒言】これまで、本研究室では低負荷環境中における光分解技術の開発を目的として、シクロデキストリン(CD)共存下におけるスピロピラン(SP)誘導体を含むフォトクロミック分子のレーザー光照射による2光子イオン化(TPI)を検討し、異性化反応の程度の違いでイオン化量子収率(Φ_{ion})に差異が生じる可能性を見出している^{1,2)}。本研究では、SP誘導体の中からベンゾピラン環の8'位にメトキシ基を有する1,3,3-Trimethylindolino-8'-methoxybenzopyrylospiran (SPMt)を選定し、各CD共存下でのダブルレーザーパルス光照射時における光イオン化のメカニズムを検討した。

【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をそれぞれ1:9の体積比で混合したものをサンプルとし、吸収スペクトル、蛍光スペクトル、蛍光寿命(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)を用いて測定した。その後、同条件の溶液に対し、Nd:YAGレーザー光(266-, 355-nm/20, 20 mJ pulse⁻¹/

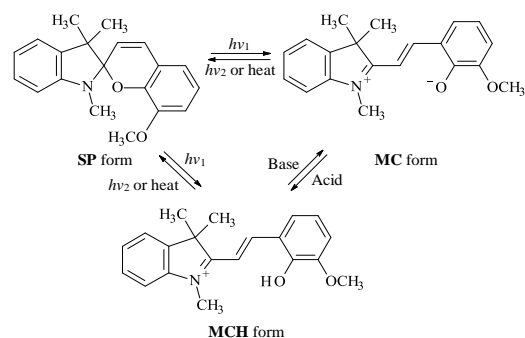


Fig.1 Photochromic reaction of SPMt

Spectra-Physics:GCR-130-10, PRO-250-10)を用いて水和電子(e_{aq}^-)の過渡吸収($\Delta Abs.$)を観測し、レーザー光照射後1.5 μ sまたは4.5 μ sの $\Delta Abs.$ 値を用いて Φ_{ion} またはイオン化収率(Y_{ion})を算出した。

【結果・考察】各CD共存下SPMtに266-nmレーザー光照射後、720 nmに e_{aq}^- の $\Delta Abs.$ が観測された。このことからSPMtの光イオン化が示された。266-nmレーザー光と355-nmレーザー光を同時照射することで、266-nmレーザー光照射時と比べ、 α , β , γ -CD共存下におけるSPMtの Y_{ion} はそれぞれ1.5, 1.3, 1.3倍に増大した。要因として、355-nmレーザーによるSPMtの励起一重項状態(S_1) \rightarrow 高励起状態(S_n)遷移、または266-nmレーザー光によって生成した異性体(MC, MCH)を355-nmレーザー光でイオン化している可能性が考えられる。そこで、ダブルレーザーパルス光を用いたTPIのメカニズムを明らかにするために、遅延時間を伴うダブルレーザーパルス光照射について検討を行ったところ、同時照射時と同様に増大が確認され、 α , β , γ -CD共存下におけるSPMtの Y_{ion} はそれぞれ1.1, 1.3, 1.2倍に増大した。この結果より、 β -, γ -CD共存下において、266-nmレーザー光照射時に生じたMCまたはMCHを2台目の355-nmレーザー光照射によって光イオン化することで Y_{ion} が増大している可能性が示唆された。これらが事実であることを確認するために過渡吸収スペクトルを測定した。その結果、266-nmレーザー光照射により生成されたMCHと推定される吸収波長における減少と、MCと推定される吸収波長における増大を観測した。これは、266-nmレーザー光照射により生成されたMCHが355-nmレーザー光照射によって光イオン化していることが示唆された。よって、ダブルレーザーパルス光照射により、単一照射時にほとんど効果の得られなかった波長を用いてイオン化効率を増大させることを可能にした。

【参考文献】1) T. Takeshita and M. Hara, *J. Photochem. Photobiol. A*, **2015**, *310*, 180-188. 2) M. Hara, M. Miwa, T. Takeshita and S. Watanabe, *Int. J. Photoenergy*, **2013**, Article ID 374180.

Photoionization of Spiropyran Derivatives by using Two-Laser Pulse Irradiation

Atsushi Yano, Tatsuya Takeshita, Michihiro Hara

Department of Applied Science and Engineering, 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

A15

レーザーパルスを用いたシクロデキストリン水溶液中におけるジフェニルジスルフィドの光イオン化

(福井工大環境情報¹・福井工大院工²) ○坪田辰義¹, 竹下達哉², 原道寛^{1,2}

【緒言】ジフェニルジスルフィド(DPDS)は機能性樹脂添加剤などに利用されている工業用分子の一種であり、耐候性や難水溶性等の特徴を有しており、自然界で安定に存在し、濃縮されることで生物に悪影響を与えることが懸念されている。また、266-nm レーザーを照射することによってジスルフィド結合が光開裂し、フェニルチルラジカル(PhS[•])が生じることで知られている。以前、本研究室ではシクロデキストリン(CD)水溶液中における DPDS のレーザー光イオン化を検討し、 α - β - γ -CD(50 mM, 10 mM)における溶媒和の安定化エネルギーがイオン化量子収率(Φ_{ion})に影響することを見出している。また、濃度変化によって、 Φ_{ion} に影響を与える可能性を見出している。本研究ではさらに Φ_{ion} の増大を期待して、 α - β - γ -CD の濃度を 1 mM に減少させた際の各 CD 共存下における DPDS の Φ_{ion} の変化について検討した。

【実験】アセトニトリル(AN)に DPDS を溶解させた溶液と水(H₂O)に α - β - γ -CD (1 mM)をそれぞれ溶解させた溶液を 1:9 の体積比で混合することで DPDS と各種 CD との包接錯体(DPDS/CD)を調製した。AN 中における DPDS の濃度は、 α - β - γ -CD 水溶液へ添加時に 3.4×10^{-5} M とした。その後、調製した DPDS/CD 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)で測定した。また、Nd:YAG レーザー光(266 nm, 10-20 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。観測された e_{aq}⁻ の Δ Abs. 値から DPDS の Φ_{ion} を算出し、 α - β - γ -CD(1 mM)の濃度効果を検討した。

【結果・考察】DPDS/CD の水溶液に266-nm レーザー光を照射した結果、観測波長720 nmにおいて e_{aq}⁻ に帰属される Δ Abs. が観測された。このことから DPDS の光イオン化が示唆された。先行研究で CD (50 mM, 10 mM)において2光子イオン化が観測されており、今回 CD (1 mM)においても DPDS の光イオン化は励起一重項状態(3.3 eV)を経由した2光子イオン化であることが示唆された。 α - β - γ -CD (1 mM)共存下における DPDS の Φ_{ion} はそれぞれ32.6%、3.1%、16.7%と算出された(Fig. 1)。以前に報告されている α - β - γ -CD (10 mM)共存下における DPDS の Φ_{ion} はそれぞれ5.8%、2.1%、0.6%であり、 α - β - γ -CD の濃度減少に伴う Φ_{ion} の増大が確認された。これは溶媒に露出している DPDS が増えることで、溶媒和の安定化エネルギーの影響を受けやすくなったためと考えられる。

【参考文献】1)T. Takeshita, Y. Kasaba and M. Hara, *J. Photochem. Photobiol., A*, **2016**, 321, 128. 2)M. Hara, S. Tojo, K. Kawai, T. Majima, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2004**, 6, 3215.

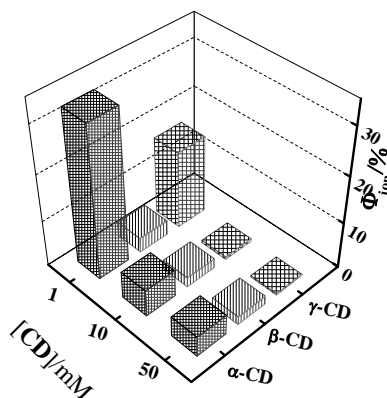


Fig.1 Column chart graph of Φ_{ion} for the DPDS in the presence of CDs (1,10,50 mM) in H₂O/AN (9:1 v/v) by using a 266-nm laser irradiation

Laser Two-Photon Ionization of Pyrene in the presence of Cyclodextrin

Tatsuyoshi Tsubota¹, Tatsuya Takeshita², Michihiro Hara^{1,2}

Department of Environment and Food Science¹, Department of Applied Science and Engineering²,

Fukui University of Technology, Fukui 910-8505, Japan

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

(福井大院工) ○江口修平, 前川遥香, 門前真理子, 前田史郎

[はじめに]近年、微生物産生高分子であるポリ(ϵ -リジン)、 ϵ -PL が今後環境低負荷材料としての利用が期待されている。 ϵ -PL の機能性高分子材料への応用を考えるとときに分子構造に関する知見は不可欠である。しかし、 ϵ -PL の主鎖のアミド基にもカルボニル基があり、カルボキシル基を側鎖に持つ高分子との複合体の構造解析の際にカルボニル炭素のシグナルが重なる。そこで、モデル化合物として、 ϵ -PL と同様に側鎖にアミノ基を持つポリ(アリルアミン)、PAAm を用いている。PAAm は種々の溶媒中で CO_2 バブリングを行うとカルバメート化してゲルを生成することが知られている[1]。PAAm 水溶液に CO_2 バブリングを行うと、直ちに白濁するが、さらに CO_2 バブリングを続けると無色透明に変化した。一方、PAAm メタノール溶液に CO_2 バブリングを行うと白濁したままであった。水溶液中とメタノール溶液中での PAAm のカルバメート化を ^{13}C 固体 NMR を用いて検討した。

[実験]PAAm 水溶液の実験では PAAm(ニッポーメディカル(株), Mn=5000, 濃度 20.4%水溶液)をそのまま用いた。固体 NMR は、3.2mm CPMAS プローブを用い、試料回転数 10kHz で JEOL-ECA600 II を用いて測定した。

[結果と考察]PAAm 水溶液へ 35s および 75s 間 CO_2 バブリングを行った後のキャストフィルムの ^{13}C 固体 NMR スペクトルを Figure1 に示す。35s の時点では白濁しており PAAm がカルバメート化され、PAAm 分子間でイオンコンプレックスを形成したと考えている。カルバメートのピークは 165ppm にある。さらにバブリングを続けて 75s になると白濁状態から無色透明に変化した。これは炭酸水素イオン HCO_3^- が生じて、これが対イオンとなり分子間のイオンコンプレックスが解消されたためと考えている。161ppm 付近に現れたピークを炭酸水素イオン HCO_3^- に帰属した。PAAm のメタノール溶液へ CO_2 バブリングを行うと、35s の時点では水溶液と同様に白濁したが、さらに CO_2 バブリングを行っても白濁したままであり、NMR スペクトルに変化はなかった。水溶液中とは異なり炭酸水素イオン HCO_3^- が生じず、分子間イオンコンプレックスが解消されなかったためだと考えられる。

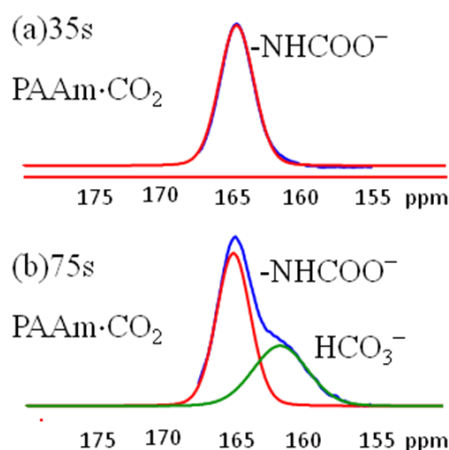


Figure1. PAAm水溶液へ(a)35sおよび(b)75s CO_2 バブリングを行った後のキャストフィルムの ^{13}C 固体 NMR スペクトル

[1] E. Carretti, L. Dei, P. Baglioni, R. G. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 5121-5129 (2003)

Formation of carbamate of poly(allyl amine) in water and methanol solution

Shuhei Eguchi, Haruka Maegawa, Mariko Monzen, 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

ITO 被覆光ファイバーを用いた分光電気化学センサーの開発

(富山大院理工(理)¹・前橋工科大²) ○塩川 恵理¹・織井 達也¹・
岡崎 琢也¹・波多 宣子¹・田口 茂¹・田口 明¹・菅原 一晴²・倉光 英樹¹

【緒言】紫外可視分光電気化学法は、分光法と電気化学法に由来する二元の選択性を有する分析法である。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ーを開発してきた。これは、クラッドを取り除いた光ファイバーのコアに金メッシュ電極を被覆し、電気化学反応に伴う光ファイバー内を伝搬する光の(全反射減衰)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、酸化インジウムスズ(ITO)を多角バレルスパッタリング法で被覆した光ファイバーを作製し、分光電気化学センサーとしての性能を評価した。さらに、センサーの表面に高分子界面活性剤の自己組織化単分子膜(SAM)を修飾し、測定対象物質の濃縮・高感度化についても検討した。

【実験】コア径 400 μm の光ファイバーのクラッドを取り除いた後、多角バレルスパッタリング法を用いて ITO を蒸着することで、ITO-光ファイバー電極を作製した。測定対象物質には代表的な酸化還元物質であるメチレンブルーを選択し、定電位の印加による酸化還元反応に起因する光吸収の変調を測定した。また、コア表面にシランカップリング剤/ポリアニオン/ポリカチオンから成る SAM を形成し、同様の測定を行った。

【結果と考察】異なる膜厚 (4, 10, 20 nm) で ITO を被覆した光ファイバーを用い、100 μM のメチレンブルー溶液中で電位を印加した際の吸光度の時間変化を計測した(右図)。ITO の膜厚が 4 nm の場合で、最大の吸光度変調が得られ、それは 20 nm の場合と比較して約 14 倍であった。この膜厚による吸光度変調量の違いはコア表面で染み出すエバネッセント波の侵入距離に対して、ITO による損失が最も少なかったことに起因すると考えられる。膜厚 4 nm の ITO-光ファイバー電極を用いて算出されたメチレンブルーの検出限界は 7.2×10^{-6} M であった。この ITO-光ファイバー電極に SAM を修飾し、同様の測定を行った結果、既報では困難であった SAM に濃縮したメチレンブルーの速やかな全電解が達成できた。また、感度に関しても約 10 倍の向上がみられた。

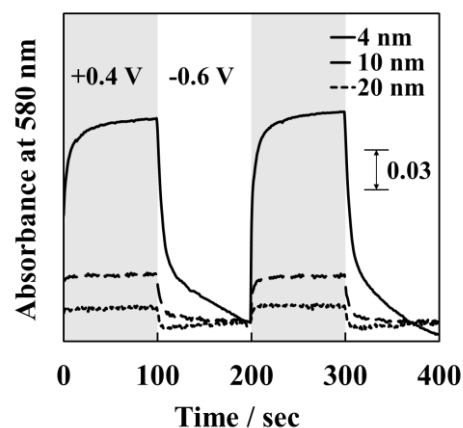


図. ITO-光ファイバー電極を用いたメチレンブルー溶液の分光電気化学応答

Development of spectroelectrochemical sensor using ITO coated fiber optic

Eri Shiokawa, Tatsuya Orii, Takuya Okazaki, Noriko Hata, Shigeru Taguchi, Akira Taguchi, Kazuharu Sugawara, 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

C02

有機イオン会合体相抽出による微量ビスフェノール A の高濃縮分離/HPLC/電気化学検出法の開発と環境水への応用

(富山大院理工(理)) ○泉 亜瑞美, 長田 幸子, 田口 茂, 倉光 英樹, 波多 宣子

【緒言】私達は、水相に有機陽イオンと有機陰イオンを添加し、有機イオン会合体相(IAP)を生成させ、目的物質を高濃縮分離する IAP 抽出法を開発し、環境水中の微量成分分析に応用してきた。ビスフェノール A (BPA)は、健康被害があるため、今年から厚労省により要検討項目に指定された。電気化学検出器は、BPA のような酸化還元物質に有効な検出法である。そこで今回、イオン会合体相抽出法に、HPLC/電気化学検出器を組み合わせ、微量 BPA の高濃縮定量法を開発した。

【実験】実験操作：試料水(40 mL) に有機陽イオンと有機陰イオンを添加し、遠心分離後、IAP が生成し、20 μ L 分取し HPLC/電気化学検出器で測定した。有機陽イオンとして、ベンゼトニウムイオン(Ben⁺)、エチルヘキシルオキシプロピルアンモニウムイオン(EHOPA⁺)の 2 種類を検討した。有機陰イオンとして、フェノールスルホン酸イオン(PS⁻)、ドデシル硫酸イオン (DS⁻)、エチルベンゼンスルホン酸イオン(EBS⁻)の 3 種類を検討した。電気化学検出器の最適電位を検討した。

【結果と考察】会合体の組み合わせ： Ben⁺・PS⁻, Ben⁺・EBS⁻, EHOPA⁺・DS⁻の組み合わせで検討を行った。EHOPA⁺・DS⁻の組み合わせだけが、BPA が IAP に妨害されずに測定することができた。これより、電気化学検出器に応用可能なイオン会合体の組み合わせに、EHOPA⁺・DS⁻を選択した。最適電圧の検討：電圧は、700 mV が適していると分かった。

濃縮倍率：クロマトグラムより BPA を 400 倍濃縮することが可能であることが分かった。

【まとめ】電気化学検出器に応用可能な IAP の組み合わせを見出した。IAP を構成する有機イオンに妨害されることがなく、BPA を測定することができた。BPA の要検討項目の目標値(暫定)は 0.1 mg/L (0.43 μ M) であり、IPA 抽出により測定することが十分に可能であることが分かった。また、環境水中に応用したが BPA は検出されなかった。

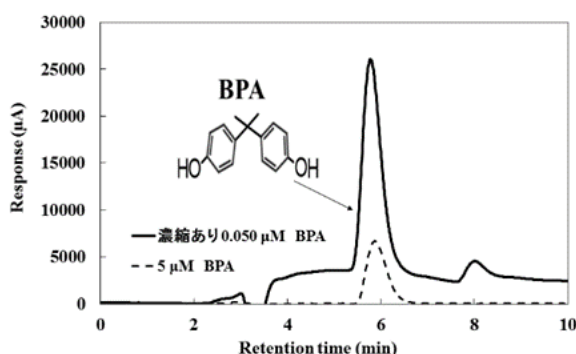


図:ビスフェノールAの濃縮後のクロマトグラム

Liquid Organic Ion Associate Formed from Aqueous Solution and Its Application to the Extraction /HPLC/electrochemical detector determination of traces bisphenol A in Environmental water

Azumi Izumi, Sachiko Osada, Hideki Kuramitz, Shigeru Taguchi, Noriko Hata,

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

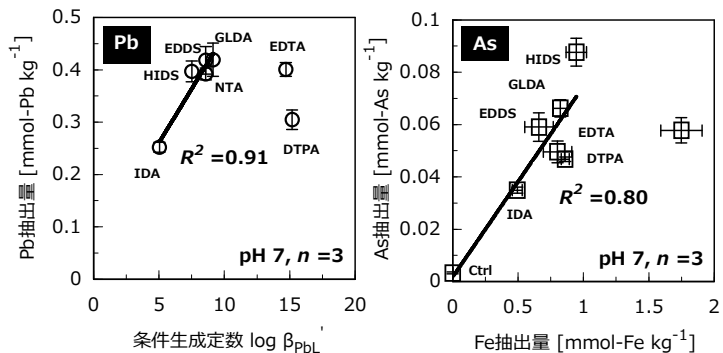
(金沢大・理工¹, 金沢大院・自然科学²) ○澤井 光¹, 橋本 有未¹, 地井 直行², 牧 輝弥¹, 長谷川 浩¹

緒言 鉛・ヒ素などの重金属類を含む汚染土壌に対しては、汚染土の入換え・埋め戻し、薬剤による不溶化等の封じ込め処理が行われるが、将来的には汚染物質の根本除去が求められる。エチレンジアミン四酢酸 (EDTA) に代表されるアミノポリカルボン酸系キレート剤は、安定度の高い水溶性金属-キレート錯体の形成に基づいて汚染土壌中の重金属を強力に溶存態に変換する。キレート剤を洗浄剤に用いる汚染土壌の湿式洗浄 (キレート洗浄) は、水洗浄以上の洗浄効果を示すことから汚染土壌対策のひとつとして期待されている。一方でキレート洗浄に関わる化学反応は複雑であり、洗浄メカニズムの理解は十分ではない。本研究では、金属酸化物に人工的にヒ素・鉛・カドミウムを担持させた汚染土壌モデルを作成し、土壌表面における金属の存在状態を明らかにするとともに、キレート洗浄における抽出挙動の解明を試みた。

実験 (1)汚染土壌モデルの作成: ケイ砂(粒径: 150~212 μm)の表面を酸化鉄及び酸化アルミニウムで修飾し、50 mg L⁻¹ As^{III}/As^V/Pb^{II}/Cd^{II} 溶液に 24 h 浸漬することで汚染土壌モデルを作成した(酸化鉄系試料: As^{III}, 46 mg/kg; As^V, 72 mg/kg; Pb^{II}, 1726 mg/kg; Cd^{II}, 45 mg/kg)。

(2)キレート洗浄: キレート剤として EDTA とその類縁体 6 種を用い、汚染土壌モデル 0.5 g と 50 mM キレート剤水溶液 5 mL を遠沈管内で 25°C, 200 rpm, 24 h の条件で混合・振盪した。試料は遠心分離後、0.45 μm 孔径メンブレンフィルターでろ過し、得られたろ液中の金属濃度を ICP 発光分析装置により定量した。

結果と考察 As^V 又は Pb^{II} を担持させた酸化鉄系試料に対して pH 7 の条件でキレート洗浄を行ったところ、Pb 抽出量は、IDA(log β_{PbL} : 5.04)から GLDA(log β_{PbL} : 9.13)まで条件錯生成定数と強い正の相関($R^2 = 0.91$)を示し、EDTA などの錯生成能が大きなキレート剤では 0.40 mmol-Pb kg⁻¹ で一定となった。DTPA(log β_{PbL} : 15.19)では予想される傾向とは異なり抽出率が 0.30 mmol-Pb kg⁻¹ に低下したことから、Pb-DTPA 錯体の固相への再吸着が示唆される。一方で、キレート剤と直接錯体を形成しないヒ素(As^V)の抽出量は、担体である鉄(Fe)の抽出量と相関した($R^2 = 0.80$)ことから、ヒ素のキレート洗浄は鉄などの吸着層を構成する金属成分の溶解に伴って起こると考えられる。



鉛およびヒ素を担持した酸化鉄修飾ケイ砂のキレート洗浄

Investigation of mechanism on the chelate-assisted washing treatment for artificial heavy metal contaminated soil model. Hikaru Sawai, Arimi Hashimoto, Naoyuki Jii, Teruya Maki, Hiroshi Hasegawa
Institute of science and technology, Kanazawa University, Kanazawa, Kakuma-machi, 920-1192

Tel:/Fax: 076-234-4792, e-mail: hikaru.sawai@staff.kanazawa-u.ac.jp

C04 Potential of Seaweeds for Uptake and Biotransformation of Arsenic

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

Datta Rakhi Rani, Manari Shimazaki, Hikaru Sawai, Kazuma Kudo, Teruya Maki,
Hiroshi Hasegawa

Introduction: Arsenic is a toxic metalloid that is found in the environment either naturally or human-induced activities. In the aquatic environment, the most predominant species are As (V) and As (III). Algae have potential to uptake and transform arsenic. It is well established that some microalgae are able to oxidize, reduce, methylate arsenic and release in the surroundings environment. It was observed that macroalgae uptake and concentrate metals from the surroundings. Thus, there has been increasing interest in the use of macroalgae as a biomonitor of abundance and bioavailability of trace elements especially arsenic in seawater. Phosphate, an essential nutrient and affects uptake of As (V) as both are chemical analog. In this study, macroalgae (seaweed) were treated with different concentrations of As (V) and phosphate to investigate the potential of seaweed for transformation of As (V), especially methylation in seawater.

Experimental procedure: Four species of seaweeds namely *Undaria pinnatifida*, *Sargassum patens*, *Sargassum horneri* and *Pyropia yezoensis* were cultured and maintained in sterilized seawater enriched with 1% PES media. Initially As (V) and phosphoric acid concentrations were used 1, 10 $\mu\text{mol/L}$ and 0.1, 1 $\mu\text{mol/L}$, respectively. The incubator condition was 12-12h light-dark cycle, light intensity 90 $\mu\text{mol}^{-1}\text{Em}^{-2}\text{s}^{-1}$ and cultured for 7 days with air supply. *Undaria pinnatifida* and *Pyropia yezoensis* were cultured at 20°C whereas, *Sargassum horneri* and *Sargassum patens* at 15°C. Seawater was collected at every 1st, 4th and 7th day for speciation analysis. Seaweed growth was quantified by wet weight basis. The speciation of arsenic was analyzed using CT-HG-AAS and total arsenic by ICP-MS.

Results and Discussion: Uptake and speciation of As (V) by seaweed was observed at a time period of 24 hr. In speciation analysis, three types of species namely As (V), As (III) and DMA were observed. Uptake of As (V) and reduced to As (III) was common for all the seaweeds. DMA, the only methylated form transformed by *Undaria pinnatifida* and *Pyropia yezoensis* but the uptake of As (V) was more pronounced by *Sargassum horneri* and *Sargassum patens*. Fig.1 shows the speciation by *Undaria Pinnatifida*, where As(V) was decreased initially but increase at 7th day due to the release of As(III), DMA. Higher level of arsenic concentration (39.1 nM/dry wt. while initial As (V) was 1 $\mu\text{M/L}$) was found in *Sargassum patens* and lowest arsenic concentration (0.01 nM/dry wt. while initial As (V) was 0.1 $\mu\text{M/L}$) in *Pyropia yezoensis*. Seaweeds are of different nature and showed a varying range of arsenic uptake and speciation in accordance of phosphate and arsenate concentration.

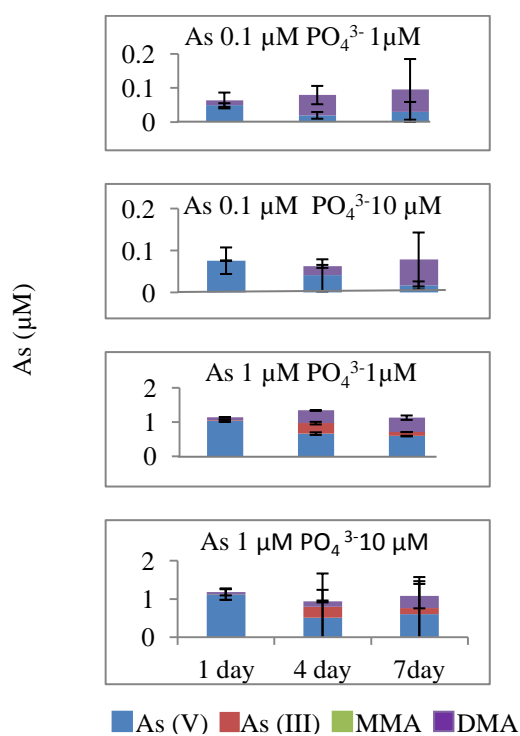


Fig. 1 Speciation of As (V) by *Undaria pinnatifida*

Potential of Seaweeds for Uptake and Biotransformation of Arsenic

Datta Rakhi Rani, Manari Shimazaki, Hikaru Sawai, Kazuma Kudo, Teruya Maki,
Hiroshi Hasegawa

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

Tel: 076-234-4792, e-mail: rakhi.datta.rrd@gmail.com

C05

DAABD-Cl を用いた海洋植物プランクトンの鉄応答タンパク質の LC-MS 分析

(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, 中川 晃一¹, 牧 輝弥², 長谷川 浩²

【緒言】 藻類の光合成を用いた CO₂ の沿岸域への固定化は、海洋植物の炭素循環量の観点から、地球温暖化対策として有用である。鉄は光合成系及び呼吸系における電子伝達、クロロフィル合成、硝酸・亜硝酸還元などに関与し、生長維持に不可欠な元素である。海洋植物プランクトンは、鉄の供給に応じて特異的なタンパク質を発現させ、取り込みを促進すると報告されている。本研究では、海洋植物プランクトン *Prymnesium parvum* から鉄濃度に応じて発現するタンパク質成分を抽出し、トリプシン消化後のペプチドを蛍光試薬 DAABD-Cl を用いて標識し、液体クロマトグラフ四重極飛行時間型質量分析計 (LC-Q-TOF-MS) により組成を解析した。

【実験】 Fe 濃度を 0, 0.005, 0.05 μM に調整した改変 f/2 培地で *Prymnesium parvum* を 2 週間培養した。培養細胞を回収後、10 mM Tris-HCl に懸濁し、超音波分散器でタンパク質を抽出した。抽出試料 20 μl に 3.3 mM Na₂EDTA / 17 mM CHAPS / 0.83 mM TCEP 混合溶液 120 μl、6 M グアニジンバッファー (pH 8.7)、0.14 M DAABD-Cl のアセトニトリル溶液 10 μl を加え、40°C で 15 分間インキュベートし、タンパク質を標識した。50 mM 酢酸に溶解したトリプシン 4 μl を加え 37°C で 16 時間消化分解し、再度 DAABD-Cl で標識した。LC-MS (ACQUITY UPLC System, Waters) には、試料 10 μl を供した。固定相には、ACQUITY UPLC® BEH C₁₈ (1.7 μm, 2.1×100 mm, Waters) を用い、移動相には 0.1 % ギ酸及びアセトニトリルを使用した。

【結果と考察】 タンパク質をトリプシン消化し、DAABD 誘導体化した結果、多数の成分を解析可能になった。DAABD-Cl は末端にアミノ基を有し、MS で検出される際に H⁺ が付加しやすくなるため、微量成分を強く検出できる感度を得たと考えられる。トータルイオンクロマトグラム (TIC, Fig. 1) において、Fe 濃度 0 μM のみで生じる成分を保持時間 t_R = 8.07 min.

(1005.7020 Da) に確認した (Fig. 2A)。また保持時間 t_R = 13.11 min. (746.5804 Da) の成分は、Fe 濃度減少に伴い強度が増加する傾向を示した (Fig. 2B)。これらの成分は鉄制限バイオマーカーとして利用できる可能性がある。

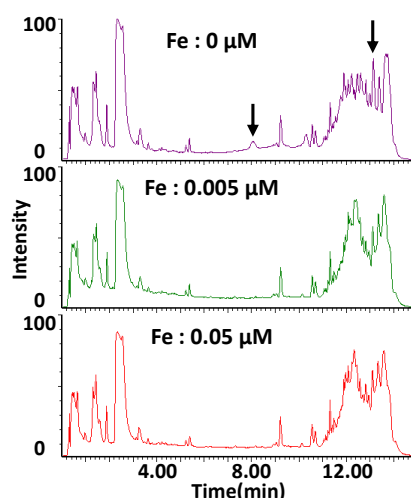


Fig. 1 トリプシン消化 / DAABD 標識化した試料の TIC

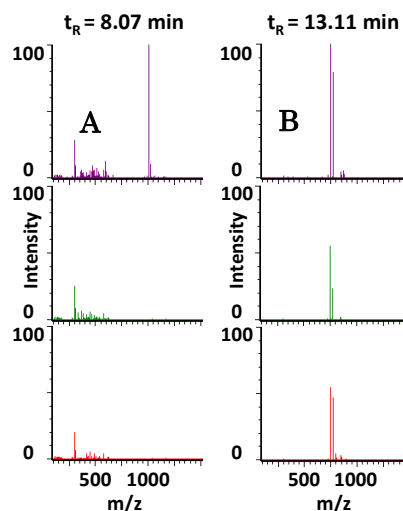


Fig. 2 Fe-limit 成分のマススペクトル

LC-MS analysis of iron response protein of marine phytoplankton using DAABD-Cl

Kazuma Kudo, Masashi Takemura, Koichi Nakagawa, Teruya Maki, Hiroshi Hasegawa

Department of Natural Science, University of Kanazawa, Ishikawa 920-1192, Japan

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

(金沢大院・自然科学¹, 西松建設技研²)○地井直行¹, 澤井光¹, 牧輝弥¹, 山崎将義², 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壌汚染事例の判明件数は年々増加傾向にあり、対策の多様化が求められている。キレート剤を洗浄薬剤に用いた湿式洗浄法は、汚染土壌中有害金属を溶存態として液相中に分離除去でき、さらに生分解性のキレート剤を用いると環境負荷を低減可能である。また汚染土壌の原位置における浄化は、土壌運搬のコスト削減や汚染の拡大防止等の利点がある。本研究では、As 汚染土壌の実試料に対して水溶性のキレート剤を用いた湿式分離法を適用し、ソイルフラッシング法に基づく原位置土壌浄化への有効性を基礎的に検討した。

【実験操作】 土壌試料には関東地方より採取した自然由来 As 汚染土壌を用いた。キレート洗浄液としてイミノ酢酸系キレート剤であるエチレンジアミン四酢酸(EDTA)、生分解性キレート剤であるエチレンジアミン-N, N'-ジコハク酸(EDDS)、3-ヒドロキシ-2, 2'-イミノニコハク酸(HIDS)、L-グルタミン酸二酢酸(GLDA)を用いた(Fig. 1)。土壌試料 0.5 g を充填したカラム (テフロンチューブ : 外径 10 mm × 内径 9 mm) に pH 3, 7, 11 に調整した 10 mM キレート剤 50 mL を蠕動ポンプを用いて循環、通液した。0, 0.5, 1, 2, 3, 4 hr 後のキレート抽出液を 0.45 μm メンブランフィルターを用いて吸引濾過し、ICP-AES を用いて濾液中金属濃度を定量した。

【結果と考察】 10 mM EDTA, HIDS, GLDA の 3 種類のキレート洗浄液(pH 3)を循環、通液した結果、HIDS 洗浄以外は、洗浄時間 1 hr 以降で抽出液中 As 濃度がほぼ一定となった(Fig. 2)。一方、HIDS 洗浄では、抽出液中 As 濃度は洗浄時間に伴って緩やかに増加し、24 hr 後の As 濃度は 0.079 mgAs/L となった。水洗浄(Control)と比べると、1.5 倍以上の洗浄効果を示した。担体である Fe の溶解に伴って As が迅速に溶出し、HIDS が一度溶出した As の再吸着を阻害したと考えられる。以上のとおり、カラムに充填した As 汚染土壌に対してキレート洗浄効果を得られたことから、キレート剤を用いた原位置浄化における有効性が示唆された。

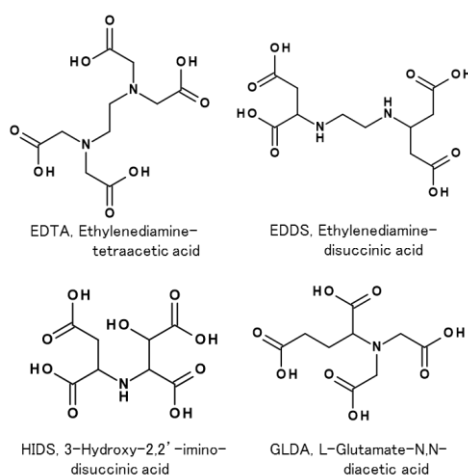


Fig. 1 : キレート剤構造式

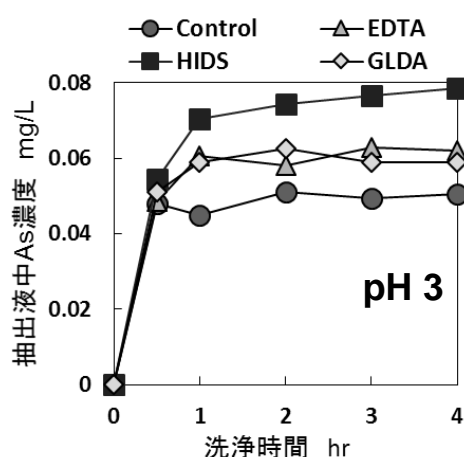


Fig. 2 : 抽出液中 As 濃度の経時変化

Study of in situ chelate washing method for the contaminated soil.

Naoyuki Jii, Hikaru Sawai, Teruya Maki, Masayoshi Yamazaki, 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

(金沢大院自然科学) ○橋本伸太郎, 和田直樹, 坂本敏夫, 松郷誠一

【背景】 陸棲ラン藻 *Nostoc commune* は地球上にコスモポリタンに分布し、肉眼でみえる大きさのコロニーを形成する。*N. commune* は乾燥に対する強い耐性があり、乾燥状態では無代謝状態となって生命を維持する能力(クリプトビオシス)を示す。野外の生育環境において強光や紫外線にさらされるため、それらに対する防御機構を持つ。対紫外線防御のため 2 種類の紫外線吸収色素 マイコスポリン様アミノ酸(MAA)^[1]およびスキトネミン^[2]を蓄積する。日本に生育する *N. commune* には遺伝的多型があり、4 遺伝子型に分類される^[3]。*N. commune* が産生する MAA は多様であり、A 型に見いだされる 7-O-(β -arabinopyranosil)-porphyrin-334^[4], B 型に見いだされる 1050 Da-MAA^[4]および D 型に見いだされる two hexose-bound palythine-threonine^[5]が、これまでに報告されている。現在、C 型の *N. commune* が産生する MAA について化学構造解析が進行している^[6]。本研究では金沢大学角間キャンパスに生育している *N. commune* について、これらの化学型の分布を調べるとともに、それぞれの化学型に含まれているビタミン E 類の違いがみられるかどうかを調べた。

【実験】 金沢大学角間キャンパス(面積 2,008,565 m²)の複数の地点から *N. commune* のコロニーを採集し、水洗、乾燥した後、-30°Cで保存した。乾燥試料を乳鉢と乳棒を用いて粉末状にした。30%メタノールを抽出溶媒として、MAA を抽出した。30%メタノール抽出物の吸収スペクトルを分光光度計で測定した。逆相 HPLC により MAA 組成を分析した。アセトンを抽出溶媒としてビタミン E 類を抽出した。溶媒をヘキサンに置換した後、抽出物に含まれているビタミン E 類の組成を順相 HPLC を用いて分析した。

【結果】 金沢大学角間キャンパス内に MAA の組成が異なる 4 種の化学型が生育していることがわかった。これらは外観から区別することは困難であるが、MAA 組成を分析することによって分類できた。ビタミン E 類の組成分析の結果、野外で生育している *N. commune* には α -トコフェロールのみが含まれており、本研究で分析した 4 種の化学型において、ビタミン E 類の組成に違いは見られなかった(Fig. 1)。今後は、本研究で検出された脂溶性抗酸化物質 α -トコフェロールが *N. commune* の極限的な乾燥状態において果たす役割を明らかにしていく。

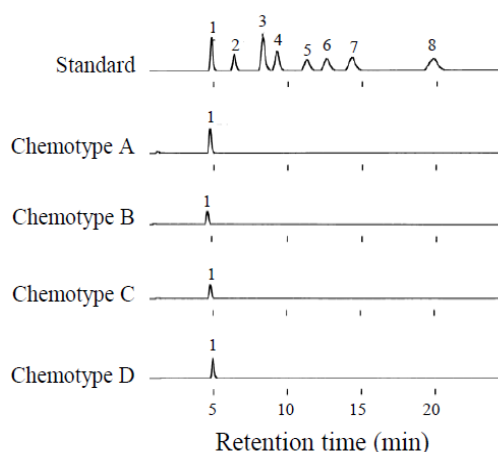


Fig. 1 HPLC chromatograms of vitamin E standards containing α -tocopherol (1), α -tocotrienol (2), β -tocopherol (3), γ -tocopherol (4), β -tocotrienol (5), γ -tocotrienol (6), δ -tocopherol (7) and δ -tocotrienol (8), and *Nostoc* extracts from the four chemotypes of A, B, C, and D.

引用文献

- [1] Wada, N. *et al.*, *Antioxidants*, **4**, 603-646 (2015)
 [2] Matsui, K. *et al.*, *J. Gen. Appl. Microbiol.*, **58**, 137-144 (2012)
 [3] Arima, H. *et al.*, *FEMS Microbiol. Ecol.*, **1**, 34-45 (2012)
 [4] Nazifi, E. *et al.*, *J. Photochem. Photobiol. B*, **142**, 154-168 (2015)
 [5] Nazifi, E. *et al.*, *Mar. Drugs*, **11**, 3124-3154 (2013)
 [6] 橋本 茜 他, 日本藻類学会第 40 回大会 東京 2016.3.18~3.20

Analysis of Vitamin E in the terrestrial cyanobacterium *Nostoc commune*

Shintaro Hashimoto, Naoki Wada, Toshio Sakamoto, Seichi Matsugo

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

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

(北陸先端大・マテリアル) ○QIU, Zhiyong・坂本 隆・藤本 健造

アミノ酸分析はタンパク質の配列解析や食品品質管理、またアミノインデックス®による疾患リスク診断等に用いられる重要な生体分子分析技術である。通常のアミノ酸分析は、検体アミノ酸の蛍光誘導体化、その後 HPLC による分離検出により行われるが、一般的な HPLC では分離検出に数十分の時間を必要とするため、スループットの低さが問題となっている。そこで本研究では、 ^{19}F NMR を用い、複数の遊離アミノ酸の同時一斉分析法の開発を目的とした。標準的なアミノ酸蛍光誘導体化である通常のオルトフタルアルデヒド (OPA) 法 (図 1a) に改良を加えることで、アミノ酸の迅速なフッ素誘導体化が可能な新たな OPA 法 (図 1b) の開発を行い、 ^{19}F NMR によるアミノ酸分析法の開発を試みた。

通常 OPA 法で用いられるメルカプトエタノールの代わりに種々の含フッ素チオール化合物を用いて OPA 誘導体化反応を行った結果、アミノ酸のフッ素誘導体の Mass が観測されたことから、この反応が進行することが明らかとなった。また反応後、 ^{19}F NMR を測定した結果、アミノ酸側鎖に依存して異なる位置にピークが観測されたことから、 ^{19}F NMR によりアミノ酸の同時一斉分析が可能であることが示された。

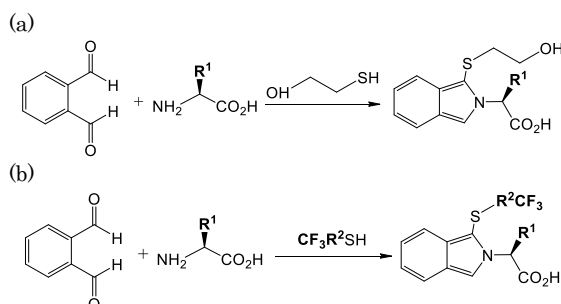


図 1 (a) 通常の OPA 法によるアミノ酸誘導体化、および (b) 改良型 OPA 法によるアミノ酸のフッ素誘導体化

Reference:

- 1.食品成分分析：自動誘導体化アミノ酸分析. Waters Corporation. 2014
- 2.血漿中の遊離アミノ酸プロファイルを. 活用した新規疾病リスク評価法の開発. 味の素株式会社
- 3.Zhao et al. “Simultaneous Identification of Neutral and Anionic Species in Complex Mixtures without Separation” *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016, 55, 917-921

Development of a method for free amino acid simultaneous analysis using ^{19}F NMR

QIU Zhiyong, Sakamoto Takashi, Fujimoto Kenzo

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

Phone : 0761-51-1671, E-mail: kenzo@jaist.ac.jp

(金沢工業大学) ○福田涼太、下村誉、土佐光司

1. 緒言

九谷ダムを水源とする山中浄水場では、夏期に臭気物質が発生し問題となっている。ダム湖では富栄養化に伴って藻類が発生し、水から臭気が発生することがある。藻類の増え方や臭気の有無を調査し、九谷ダム及びその流域の水質調査を行った。

2. 調査方法

九谷ダム付近の7箇所を対象に複数回採水を行い、その水質を調査した。調査項目は水温、pH、D0、全窒素、全リン、生物、大腸菌・大腸菌群である。

水温、pH、D0はガラス電極法、全窒素は紫外線吸光度法、全リンはモリブデンブルー法、生物は顕微鏡観察、大腸菌・大腸菌群を特定酵素基質法でそれぞれ調査した。

3. 結果と考察

2016年4月20日から2016年10月11日までの全窒素濃度の変化、全リン濃度の変化を以下の図1、図2に示す。

採水した試料の全窒素濃度は0.2 mgN/L～1.0 mgN/L程度であったが、9月5日の九谷ダムは3.79 mgN/Lと非常に高い値であった。これは九谷ダムに生息している藻類が栄養塩類を取り込んで増殖したためである。

全リン濃度は0.03 mgP/L～0.06 mgP/L程度であったが、5月26日の古九谷大橋では0.205 mgP/Lと非常に高い値であった。

どの採水地点においても、全窒素濃度、全リン濃度が環境省の定める水道3級の基準より高く、ダム湖に滞留することで藻類が増えやすい環境にあると考えられる。8月3日から10月11日に採水した試料を観察すると多数のアナベナが見つかった。

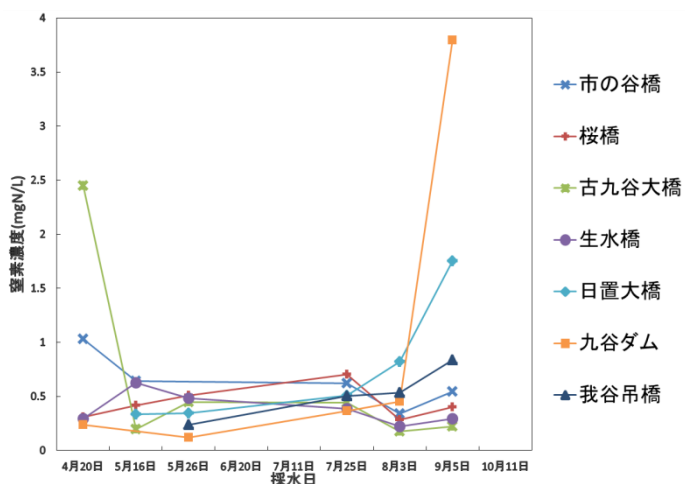


図1 九谷ダム近隣の全窒素濃度の変化

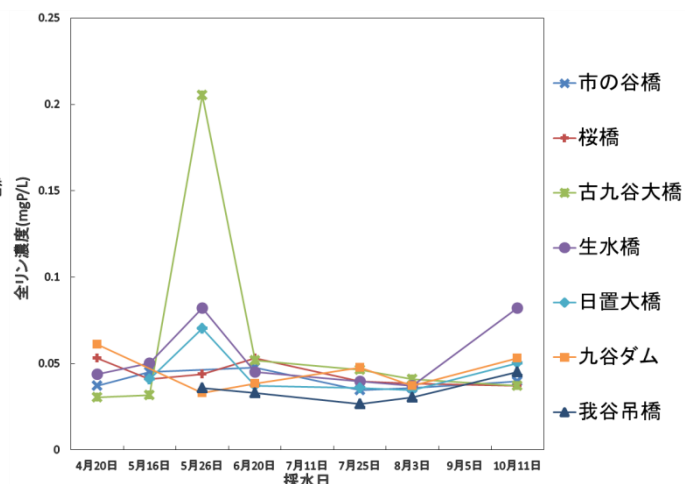


図2 九谷ダム近隣の全リン濃度の変化

The survey of entrophication in Gosainoumi Kutani dam.

Ryota Fukuda, Homare Shimomura, 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

C10 油-金属界面で形成される有機酸吸着膜を介したエネルギー散逸 — QCM-A 法と FM-AFM による解析 —

(福井大工) ○大澤慎也, 伊藤実奈子, 井阪悠太, 久田研次

[緒言] 境界潤滑において, 基油と油性剤の炭素数が一致した時に耐摩耗性が向上する現象はチェーンマッチング効果として知られる[1]. 油性剤として *n*-ヘキサデカン (C16) に添加されたパルミチン酸 (C16A) は, 酸化鉄表面に C16A の単分子層と C16 と C16A の混合層からなる二重構造をとる[2]. 周波数変調原子間力顕微鏡 (FM-AFM) は, 固体表面の形状観察のみならず, 固体基板と接している液相の基板法線方向の密度分布を計測することができる. 本研究では, 水晶振動子の電極近傍で形成される有機酸吸着膜の層構造を FM-AFM により測定した. また, この水晶振動子のアドミッタンス解析から得られる電極近傍の局所粘度 η_L との相関をみることで, 有機吸着膜の形成によって金属の運動エネルギーが流体へ散逸する過程への影響について議論する.

[実験] C16 および C16A あるいは OA を 0.1-0.5 wt% 溶解した C16 溶液を流体に用いた. これらの流体を水晶振動子の Cu あるいは Ag 電極上に滴下し, 油-金属界面で形成される吸着膜の層構造を FM-AFM ((株)島津製作所製 SPM-8000FM) で観察した. また, 上の水晶振動子を C16A および OA の C16 溶液に浸漬したときの共振抵抗 (R_r) をネットワークアナライザ (アンリツ(株)製 MS4630B) で測定し, 以下の関係式を利用して η_L を求めた.

$$R_r = A(2\pi F_q \rho \eta_L)^{1/2} / K^2$$

[結果と考察] 表 1 に示すように, C16 溶液が Cu 電極と接すると, C16A 添加溶液で 8.70 nm, OA 添加溶液では 2.04 nm の高密度層を形成した. 両添加剤の鎖長と比較すると, OA を添加した溶液では電極表面に OA の単分子層, C16A 添加溶液との界面では複数層に相当する吸着膜が形成していた.

また, C16A を添加した際には, 電極界面の極近傍では密度が急激に低下し, それよりも遠距離では徐々にバルク密度に漸近する 2 つ領域が存在した. 一方, Ag 電極近傍での吸着膜の形成は確認されなかった. Cu 電極の水晶振動子を溶液に浸漬した際の R_r 変化から明らかのように, C16A 吸着層の形成はエネルギー散逸項である η_L を増加させたが, OA 吸着層の形成は η_L に影響しなかった.

[参考文献][1] T.C. Askwith et al., *Proc. Roy. Soc. London*, **A291**, 500-519 (1996). [2] M. Campana et al., *Langmuir*, **27**, 6085-6090(2001).

表 1. C16 溶液が電極近傍で形成する高密度層の厚さ.

電極	添加剤 ^{a)}	層厚 / nm
Cu	C16A	8.70
Cu	OA	2.04
Ag	C16A	0.33

a) [additive] = 0.5 wt%

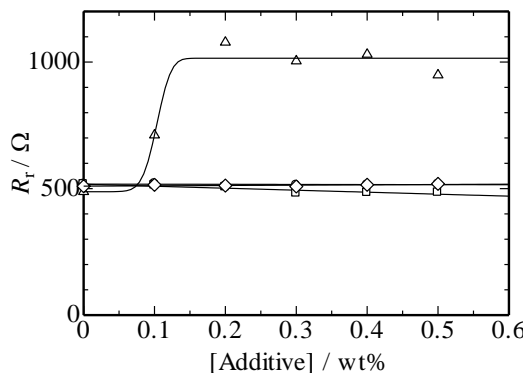


図 1. C16 溶液中における共振抵抗の添加濃度依存性. C16A 添加: ○; Cu および □; Ag. OA 添加: △; Cu および ◇; Ag.

Energy dissipation through organic acids adsorbed layers formed at oil-metal interface – Analysis with QCM-A and FM-AFM –

Shinya Oozawa, Minako Itoh, Yuta Isaka, Kenji Hisada

Graduate School of Engineering, University of Fukui, 3-9-1 BunkyoFukui, 910-8507, Japan

Tel: 0776-27-8574, Fax:0776-27-8747, e-mail: k-hisada@u-fukui.ac.jp

【諸言】腐植物質(HS)は、環境中において種々の金属イオンと錯形成し、生物の金属イオン獲得において重要な役割を持つと言われている。このように金属イオンと HS との錯形成挙動は、生物の生育に深く関与し、生物資源確保の観点からも関心を集めている。本研究グループは、HS の分離・分析の有用な手法として、混合ポリマー溶液を分離メディア、およびキャピラリー内壁のコーティングに用いるダイナミックコーティング-非ゲルキャピラリー電気泳動(CE)分離法を開発した。本発表では、この方法を応用して Fe(III)-フルボ酸(FA)錯体の解離反応速度解析を行った。

【実験】FA 試料(0.5 mg/ml)は、0.45 μm のディスミックフィルターでろ過して使用した。CE 分離には全長 33.5 cm, 有効長 25 cm, 内径 50 μm の溶融シリカキャピラリーを使用した。キャピラリーに 1 M HCl を通液(10 min)後、HEC(0.5(w/v)%), および PEG(Mw.10,000 1.0(w/v)%、Mw.8,000,000 0.1(w/v)%を添加したリン酸緩衝液(20 mM, pH 7.0)を通液した(7 min)。試料は電氣的注入法(-10 kV, 10 s)で注入し、陽極側で吸光検出(234 nm)した。

【結果】Fe(III)-FA 錯体のダイナミックコーティング-非ゲル CE 分離において、印加電圧を変化させて泳動時間(t_m)の異なる複数の電気泳動図を得た。 t_m の増加に伴い、Fe(III)-FA 錯体の解離反応の進行に伴う Fe(III)-FA 錯体のピーク高さの減少が見られた。Fe(III)-FA 錯体の解離反応は一次反応である。したがって、解離反応速度定数(k_d)の算出は、 t_m の増加に対する Fe(III)-FA 錯体の残存率変化を一次の減衰曲線として解析すればよい。外標準物質としてアデノシン三リン酸(ATP)を用いた。ATP のピーク高さで Fe(III)-FA 錯体のピーク高さを規格化 ($H(\text{Fe(III)-FA})/H(\text{ATP})$) し、Fe(III)-FA 錯体の残存率とした。 t_m に対して残存率をプロットし、これを(1)式でフィッティングして、Fe(III)-FA 錯体の k_d として $2.74 \times 10^{-4} (\text{s}^{-1})$ (InogashiraFA), $3.95 \times 10^{-4} (\text{s}^{-1})$ (DandoFA)をそれぞれ得た。

$$H(\text{Fe(III)-FA})/H(\text{ATP}) = \alpha \exp(-k_d t_m) \quad (1)$$

k_d から求めた Fe(III)-FA 錯体の半減期は 40 分程度であることから、Fe(III)-FA 錯体がある程度解離活性であり、FA が Fe(III)を運搬する際、Fe(III)-FA 錯体と遊離の FA との平衡系を保ちながら移動することが示唆された。次に、緩衝液に競争配位子として EDTA を添加し、同様の測定を行った。EDTA と Fe(III)-FA 錯体は配位子交換反応を起こすので、ここで(1)式から得られる k_d は、2つの反応からなる見かけの解離反応速度定数(k_{obs})である。また、 k_{obs} は(2)式ようになる。

$$k_{\text{obs}} = k_{\text{ex}} [\text{EDTA}] + k_d \quad (2) \quad (k_{\text{ex}} : \text{配位子交換反応速度定数})$$

EDTA 濃度を変えて複数の k_{obs} を取得し、EDTA 濃度に対して k_{obs} をプロットした。これを(2)式でフィッティングし、FA と EDTA との k_{ex} として $1.22 \times 10^{-4} (\text{s}^{-1})$ を得た。競争配位子に生物が金属イオン獲得のために自ら生産するキレーターであるシデロフォアなどの物質を用い、FA の金属錯体との k_{ex} を求めることにより、FA が生物の金属イオンの利用に与える影響の解明が期待できる。

Kinetic characteristic evaluation of Iron (III) - fulvic acid complexes by the dynamic coating – non gel capillary electrophoretic separation

Tomohiro Nakamura, Toru Takahashi

Graduate school of engineering, University of Fukui, 3-9-1, bunkyo, Fukui, 910-8507, Japan

Tel: 0776-27-8668, e-mail: n.tomohiro0821@gmail.com

(富山大院理工) ○手塚陽介, 大津英揮, 柘植清志

【緒言】我々は、補酵素 NAD^+/NADH のヒドリド生成過程に着目し、再生可能なヒドリド供給能を有する金属錯体の開発を行っている。これまでに、 NAD^+ 型二座配位子 pbn (2-(2-pyridyl)benzo[*b*]-1,5-naphthyridine) を有する NAD^+ 型 Ru-pbn 錯体は、犠牲還元試薬存在下、可視光 ($h\nu > 420 \text{ nm}$) を照射することで、pbn が 2 電子還元された NADH 型二座配位子 pbnHH (2-(2-pyridyl)-5,10-dihydrobenzo[*b*]-1,5-naphthyridine) を有する NADH 型 Ru-pbnHH 錯体に光還元反応が進行することを報告している^[1]。さらに、この NADH 型 Ru-pbnHH 錯体は、塩基存在下、二酸化炭素をギ酸へとヒドリド還元し、 NAD^+ 型 Ru-pbn 錯体に酸化されることも報告している^[2]。本研究では、 NAD^+ 型から NADH 型錯体への新たな光還元反応系を開拓することを志向し、新規 NAD^+ 型三座配位子 bbn

(2-(2,2'-bipyridinyl)benzo[*b*]-1,5-naphthyridine) を有する新規 NAD^+ 型 Zn-bbn 錯体 [Zn(bbn)(AcO)₂] (錯体 **1**) の物性及び錯体 **1** を用いたアルコールの光酸化反応を検討したので、報告する。

【結果及び考察】錯体 **1** の分光学的性質を検討するため、紫外可視吸収スペクトル測定や発光スペクトル測定を行った。その結果、配位子 bbn の $\pi\text{-}\pi^*$ 遷移由来と考えられる吸収帯が 380 nm に観測され、発光帯は 475 nm ($\phi = 1.2\%$) に示された。また、電気化学的性質を検討するため、サイクリックボルタンメトリーを行った。その結果、錯体 **1** の bbn/bbn⁻に帰属できる酸化還元電位が -1.02 V vs. SCE であることが分かった。さらに、錯体 **1** とアルコールとの反応性を検討するため、大過剰 (10% v/v) の 2-PrOH 存在下、錯体 **1** の MeCN 溶液に光 ($h\nu > 370 \text{ nm}$) を照射しながら、紫外可視吸収スペクトル測定を行った。その結果、錯体 **1** 由来の 380 nm の吸収帯が減少し、新たに 405 nm の吸収帯が現れた (図 1)。光照射終了後の溶液を GC 測定した結果、2-PrOH は 2 電子酸化され、アセトンが定量的 (97%) に生成していることが明らかになった。2-PrOH や 2-PrOH-d₈ を用いた場合における二次反応速度定数は、それぞれ、 $k_{\text{H}} = 5.1 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ 、 $k_{\text{D}} = 4.8 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ であり、速度論的同位体効果は小さい ($\text{KIE} = 1.1$) ことから、本反応における律速段階は、電子移動反応であることが示唆された。

【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.

Photo-Driven Oxidation Reaction of Alcohols by Zn-bbn Complex

Yosuke Tezuka, Hideki Ohtsu, Kiyosi Tsuge

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: m1641208@ems.u-toyama.ac.jp

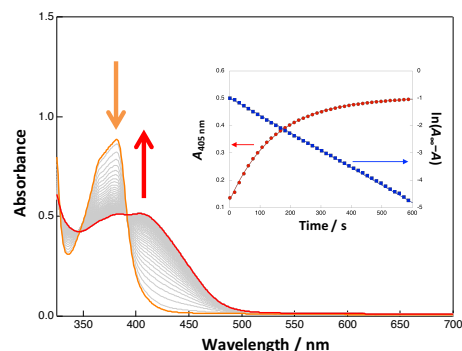


図 1 錯体 **1** による 2-PrOH の光酸化反応における吸収スペクトル変化

(富山大理¹・富山大院理工²) ○齋藤 翼¹, 大津英揮^{1,2}, 柘植清志^{1,2}

【緒言】我々の研究室では、補酵素 NAD (Nicotinamide Adenine Dinucleotide) の NAD⁺/NADH 型有機ヒドリド生成過程に倣い、再生可能なヒドリド供与能を有する金属錯体に関して種々検討してきた。これまでに、triethanolamine を電子源として、NAD⁺型モデル配位子 pbn (pbn = 2-(pyridin-2-yl)benzo[*b*][1,5]naphthyridine) を有する [Ru^{II}(bpy)₂(pbn)]²⁺ (bpy = 2,2'-bipyridine) に可視光を照射することで、NADH 型モデル配位子 pbnHH (pbnHH = 2-(pyridin-2-yl)-5,10-dihydrobenzo[*b*][1,5]naphthyridine) を有する [Ru^{II}(bpy)₂(pbnHH)]²⁺ へと還元されることが明らかになっている^[1]。また、[Ru^{II}(bpy)₂(pbnHH)]²⁺ は、塩基存在下で、二酸化炭素をギ酸イオンにヒドリド還元することを見出している^[2]。本研究では、NAD モデル配位子の π 共役系縮小により錯体のヒドリド供与能に現れる効果を討究するために、NAD⁺型モデル配位子 Me-pn (6-methyl-2-(2-pyridyl)-1,5-naphthyridine) (図 1) を新規に合成し、この配位子を持つ Ru^{II} 錯体の合成及び物性の検討を行ったので報告する。

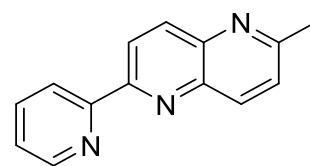
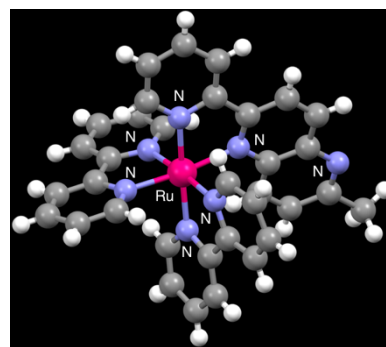


図 1 配位子 Me-pn の構造

【結果及び考察】2-chloro-6-methyl-1,5-naphthyridine と 2-(tributylstannyl)pyridine の Migita-Kosugi-Stille coupling 反応により、新規 NAD⁺型モデル配位子 Me-pn を合成した。Ru^{II} 錯体に関しては、[Ru^{II}(bpy)₂Cl₂] \cdot 2H₂O と Me-pn を 1 : 1 で作用させ、得られた粗生成物を CH₃CN/Et₂O で再結晶することで、赤紫色結晶である [Ru^{II}(bpy)₂(Me-pn)](PF₆)₂ (**1**) を収率 37 % で単離することに成功した。**1** の単結晶 X 線構造解析を行った結果、Ru^{II} に 1 つの Me-pn と 2 つの bpy が配位した六配位八面体構造をとっていることが明らかになった (図 2)。分光学的性質を検討するために、CH₃CN 中で **1** の紫外可視吸収スペクトルを測定したところ、480 nm 付近に Ru から Me-pn への電荷移動遷移由来と考えられる吸収帯を示した。また、CH₃CN 中で **1** の発光スペクトルを測定した ($\lambda_{\text{ex}} = 480$ nm) ところ、685 nm 付近に発光帯を示すことが分かった。電気化学的性質を検討するために、CH₃CN 中における **1** の cyclic voltammetry を行ったところ、Ru^{II}/Ru^{III}, Me-pn/Me-pn⁻, (bpy)₂/(bpy, bpy⁻), (bpy, bpy⁻)/(bpy⁻)₂ に由来すると考えられる、1.38, -1.00, -1.44, -1.67 V (vs. Ag/AgCl) に可逆な酸化還元波が観測された。

図 2 **1** の結晶構造

【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.

Synthesis and Properties of a Ruthenium Complex Having a New NAD Model Ligand

Tsubasa Saito, Hideki Ohtsu, Kiyosi Tsuge

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: s1340214@ems.u-toyama.ac.jp

(金沢大・理工, 金沢大院・自然科学) ○川畑ひろこ, 菊川雄司, 林 宜仁

[緒言]

ポリオキソメタレートは、アニオン性金属酸化物クラスター分子であり、熱安定性や多電子酸化還元特性、磁性などの性質を持つことから幅広い分野での応用研究が進められている。ヘテロ金属をポリオキソメタレートの骨格に取り込むことにより、ポリ酸の構造や反応性を変化させ、より優れた物性を持つものが得られる可能性がある。環状バナデート錯体では、一般的に環は1つであり、その中心に金属が導入されている。本研究では、バナジウムを基本骨格とした環状バナデートの内部に希土類金属を導入し、その分子構造を解明した。また、イットリウムを含有したポリオキソメタレートの構造制御について検討した。

[結果と考察]

イットリウムを含有したポリオキソバナデートは、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。この構造は一つのイットリウムが二つの $[V_4O_{12}]^{4-}$ で挟まった構造であった(**Figure 1**)。これまで、ランタノイドを導入したポリオキソメタレートが合成され、9個の VO_4 ユニットからなる環や10個のユニットからなる環の中心に金属が安定化されている構造が知られている。イットリウムが単核のポリオキソメタレートはホロニウムと同じ構造であるが、これは両者のイオン半径が同じためだと考えられる。

これまで、希土類金属の種類の変更に着目した研究が行われてきたが、コバルトなどで単核や二核構造など核数が違う構造が報告されている。合成時のイットリウムとバナジウムの比を変更させて合成を検討したところ、イットリウム4核構造を有するポリオキソバナデートを合成することができることがわかった。

中心はキューバン型の四核イットリウム構造であり、その周りを、アダマンタン骨格のように4つの環で構成されるバナデートに覆われていることが明らかとなった(**Figure 1**)。クラウンエーテルのような環状バナデートが報告されているが、アダマンタンのような形状は初めての例であった。

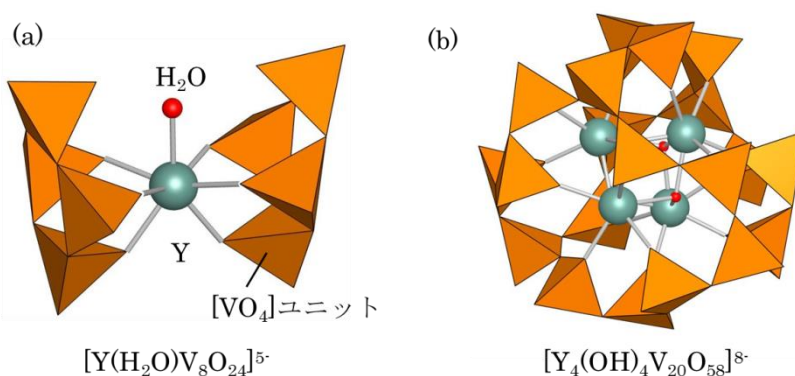


Figure 1. (a) イットリウム単核 (b) イットリウム4核構造を含有するポリオキソバナデートのアニオン構造

Synthesis of Yttrium Containing Polyoxovanadates

Hiroko Kawabata, Yuji Kikukawa, Yoshihito Hayashi

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

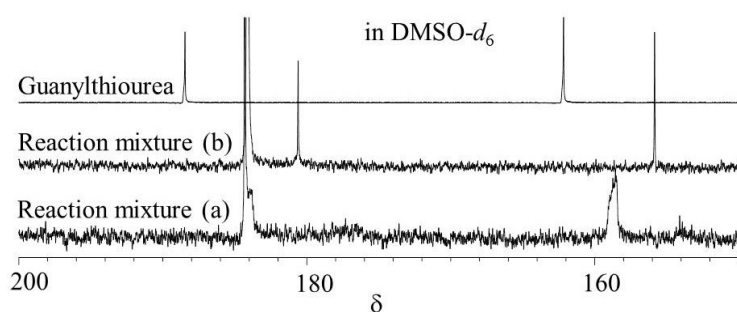
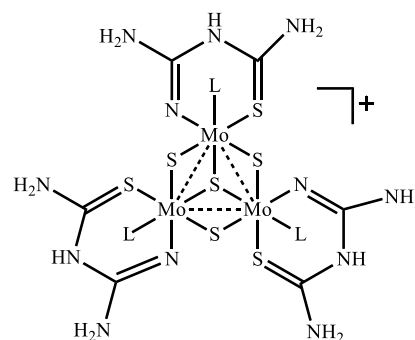
Tel: 076-264-5696, e-mail: hayashi@se.kanazawa-u.ac.jp

(金沢大理工) ○佐藤卓哉, 川本圭祐, 林宜仁

Mo_3S_4 クラスタは、骨格上に高い反応性を有する二重架橋硫黄配位子 ($\mu_2\text{-S}$) を有し、そこを起点として様々な金属イオンや有機分子を取り込む反応がこれまでに報告されている (Shibahara, T. et al. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2014**, *87*, 495.)。また、我々は、これまでに Mo_3S_4 クラスタが、プロトン還元反応の良い触媒となることを報告している (Kawamoto, K. et al. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2015**, *88*, 292.)。本研究では、触媒種である Mo_3S_4 クラスタと他の酸化還元系を結合し、プロトン還元反応に対する電子の供給サイトも併せ持つ、新たな酸化還元触媒系の構築を目指している。

Mo_3S_4 コアに対して電子伝達が可能な異種遷移金属イオンを導入する方法には様々なものが想定されるが、我々は、硫黄ドナー原子を有するグアニルチオ尿素配位子 (Scheme 1) の利用を検討している。グアニルチオ尿素は、これまでも Ni と Pt または Ni と Pd といった異核種を組み合わせたヘテロ金属多核錯体のリンカーとして用いられており、この性質を本研究でも利用する (Vilar, R. et al. *Chem. Commun.* **1999**, 229.)。本研究では、グアニルチオ尿素をリンカーとして用いた Mo_3S_4 コアとその他酸化還元活性な遷移金属イオンの連結を目指して、これまでに Mo_3S_4 クラスタとグアニルチオ尿素の反応について検討したので報告する。

Mo_3S_4 クラスタ原料に、3 倍当量のグアニルチオ尿素を $\text{DMSO-}d_6$ 中で反応させ、 ^{13}C NMR スペクトルで反応を追跡した (Figure 1, Reaction mixture (a))。グアニルチオ尿素単独の化学シフトと比較すると、Reaction mixture (a) のシグナルは高磁場側に観測されており、グアニルチオ尿素が Mo_3S_4 コアに配位したことが示唆された。また、Reaction mixture (a) に対して、単座配位をするチオ尿素を大過剰添加し、再度 ^{13}C NMR スペクトルを測定すると (Reaction mixture (b))、そのシグナルはさらに高磁場側にシフトし、シャープな形状へと変化した。このことから、各 Mo 上の単座配位子 (L) の配位平衡が、目的化学種 (Chart 1) の単離生成のために重要であると予想され、現在鋭意検討中である。

Figure 1. グアニルチオ尿素と反応溶液の ^{13}C NMR スペクトルChart 1. Mo_3S_4 骨格を有するグアニルチオ尿素錯体Synthesis of Mo_3S_4 cluster with thiourea derivative and control of the coordination environment

Takuya Sato, Keisuke Kawamoto, Yoshihito Hayashi

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

Tel: 076-264-5697, Fax: 076-264-5742, e-mail: keisuke@se.kanazawa-u.ac.jp

(金沢大院自然) ○岡田征大, 多宮宗弘, 酒田陽子, 秋根茂久

金属錯体において、望みの配位子を任意の箇所を選択的に導入することができれば、錯体の主骨格を保持したまま機能チューニングが可能となる。我々は、環状配位子 H_4L とニッケル(II)などの平面四配位構造を好む金属を錯形成させることで、ニッケル(II)メタロホスト LNi_2 を合成した^{[1][2]}。このメタロホストは分子内に六つの酸素原子に囲まれた空孔を有しており、アルカリ金属イオンなどに対して認識能を示す。一方で六配位構造を好むコバルト(III)と錯形成させれば、金属の上下に軸配位子の導入が可能となる。本研究では、軸位にピペリジン(pip)を導入したコバルト(III)メタロホスト $[LCo_2(pip)_4](OTf)_2$ (**1**)について、軸位の配位子の交換とそれに伴うゲスト認識能の制御について検討した。

1 はカチオン性のメタロホストであるため、アセトニトリル溶液中で Na^+ イオンを加えても定量的には包接せず、様々な種の混合物を与えた。しかし、そこにアニオン性配位子である酢酸イオンを添加すると、4つの pip 配位子のうち対角に位置する2つの軸配位子が酢酸イオンと交換され、それに伴って Na^+ イオンが定量的に包接されることが確認された(Figure 1a)。一方で、**1** に対して1,6-ヘキサンジアミンを添加すると、二重架橋錯体 $[LCo_2(hexanediamine)_2](OTf)_2$ (**2**) が生成した(Figure 1b)。この **2** は空孔の上下がヘキサンジアミンによって閉じられた構造であるため、 Na^+ イオンをほとんど認識しなかった。しかしながら、酢酸イオン存在下で Na^+ イオンを添加すると、酢酸イオンが一分子配位することで一つのヘキサンジアミン架橋が開き、それに伴い Na^+ イオンを認識することが確認された(Figure 1c)。この結果は、メタロホストの軸配位子の交換によって静電的、構造的要因が変化し、それに伴って認識能が向上したことを示しており、軸配位子交換が金属錯体の機能変換を行う上で有用であることが示された。

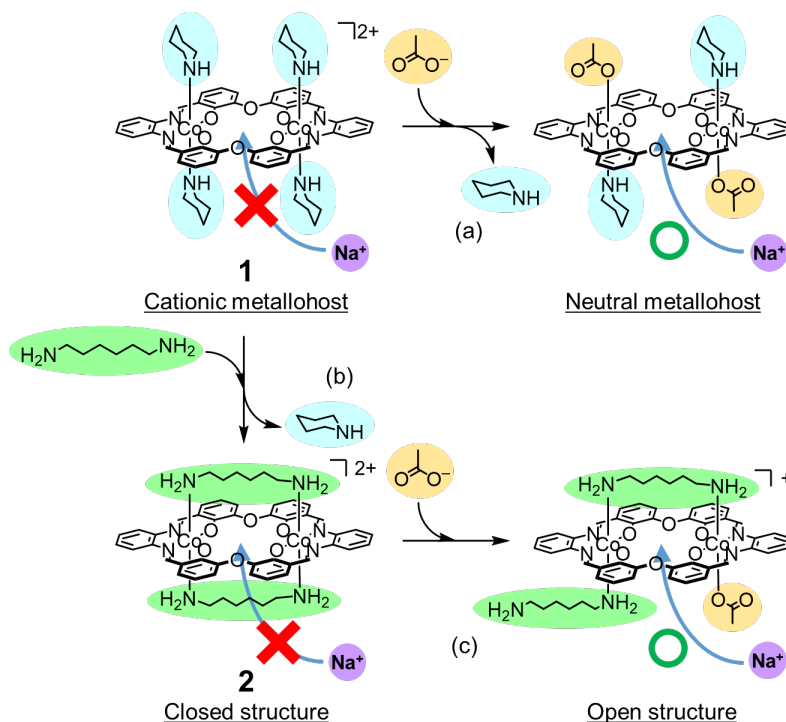


Figure 1. Recognition control of Co(III) metallohosts by axial ligand exchange.

[1] S. Akine et al., *Chem. Commun.*, **2010**, 46, 1029-1031.

[2] S. Akine et al., *Inorg. Chem.*, **2016**, 55, 810-821.

Guest Recognition Control of Cobalt(III) Metallohosts by Using Site-selective Ligand Exchange

Masahiro Okada, Munehiro Tamiya, Yoko Sakata, Shigehisa Akine

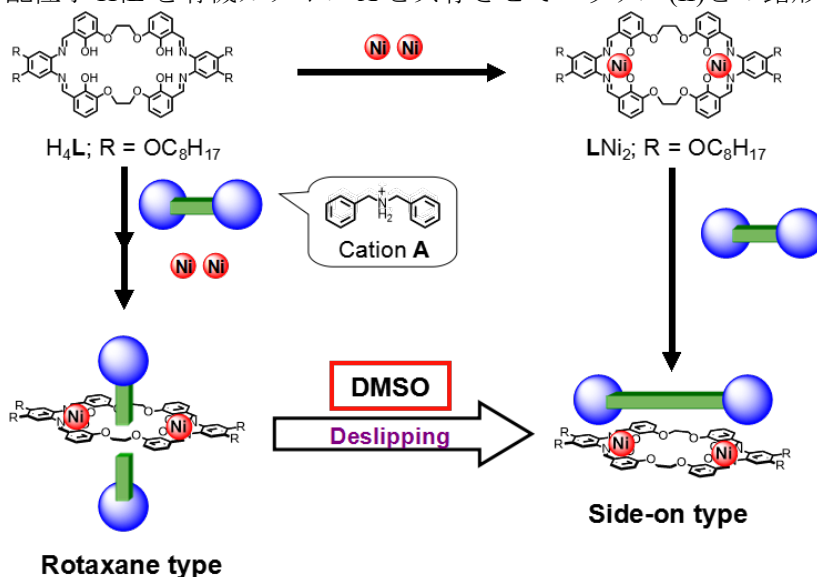
Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University, Kanazawa 920-1192, Japan

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

(金沢大院自然) ○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 配位子を遷移金属イオンと錯形成させて得られる錯体は、負に分極したフェノキソ酸素により他のカチオンと強く相互作用する。我々はロタキサンの輪分子として広く用いられている 24-crown-8 と同等な空孔サイズの環骨格に二つの saloph 金属錯体部を組み込んだ新規メタロホスト LNi_2 を設計、合成した。本研究では、 LNi_2 の有機カチオン分子に対する認識能を検討するとともに、新規な動的変換を可能としたロタキサン構造の構築を行った。

【結果・考察】 LNi_2 の有機カチオン認識能を各種スペクトル滴定実験により評価したところ、 LNi_2 と有機カチオン **A** は 1:1 で相互作用することが分かった。**A** との相互作用でロタキサン型構造を形成することがすでに明らかとなっている DB24C8 との比較実験を行ったところ、この LNi_2 は有機カチオン **A** とロタキサン型ではなく side-on 型で相互作用していることが分かり、 LNi_2 の空孔は **A** が貫通するには小さすぎるということが示唆された。そこで LNi_2 よりも空孔サイズが大きくかつ柔軟性が高いと思われる配位子 H_4L を有機カチオン **A** と共存させてニッケル(II)との錯形成を行ったところ、**A** が空孔内を貫通したロタキサン型錯体が生成することが 1H NMR および ESI-MS により明らかとなった。また DMSO の添加により **A** が LNi_2 から解離し、化学変換を伴うことなくロタキサン型から side-on 型に変換できた。よって本研究では、溶媒添加をトリガーとしてロタキサン型構造と side-on 型構造を切り替えられる新規な動的変換システムの構築を達成した。



Scheme 1. Solvent-induced dynamic conversion system of metal-containing rotaxane.

Construction of New Solvent-Induced Dynamic Conversion System of Rotaxane Based on Macrocyclic 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

(福井大・工)○浪江将成, 大神直也, 西村文弘, 齊藤和也, 金在虎, 米沢晋

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、これらの問題点を改善するため、次世代パワー半導体材料として期待されている炭化ケイ素表面を焼成した後、フッ素処理することで微細凹凸を形成し、密着性や濡れ性の優れた試料の作製を試みた。

2. 実験

板状の SiC 試料を高温(1000°C)で 1 時間 45 分焼成したもの、低温(500°C)で 24 時間焼成したものの、高温で焼成の後に低温で焼成したものの 3 種類の試料を作製した。

これらの試料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: 10Torr, 反応時間: 1 時間の条件で表面フッ素化を行った。その後、レーザー顕微鏡、又は SEM 等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

高温焼成後フッ素化したものでは、引張応力由来と思われるめっき膜の剥がれが観察された。これは酸化膜表面に残っている Si-C 結合とめっき膜との格子定数の差によるものと考えられる。低温焼成後フッ素化したものでは、めっき膜に剥がれは観察されなかったが、テープ試験において全剥離した。これは酸化膜層下の SiC 層によるものと考えられる。

高温後低温焼成したものの場合、めっき膜の剥がれが確認された。試料表面は純粋な二酸化ケイ素であるため、これは試料表面上に形成された凹凸が少ないためであると考えられる。

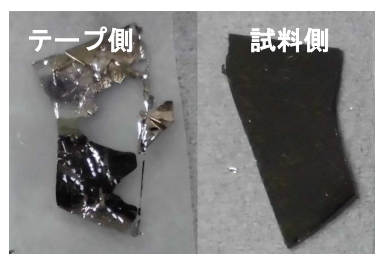


Fig1. Calcined at 1000°C

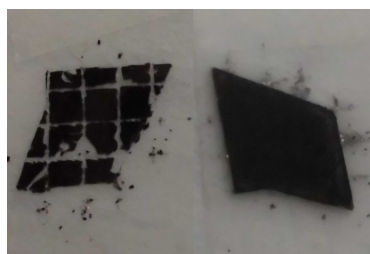


Fig2. Calcined at 500°C



Fig3. Calcined at 1000°C → 500°C

Surface reforming of SiC using the fluorine gas and study on coherency with the plating film

Masanari Namie, Naoya Ogami, Humihiro Nishimura, Kazuya Saitou, Jae-Ho Kim, Susumu Yonezawa

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

(福井大・工) ○三輪歩果、島村隼人、金在虎、米沢晋

1. 緒言

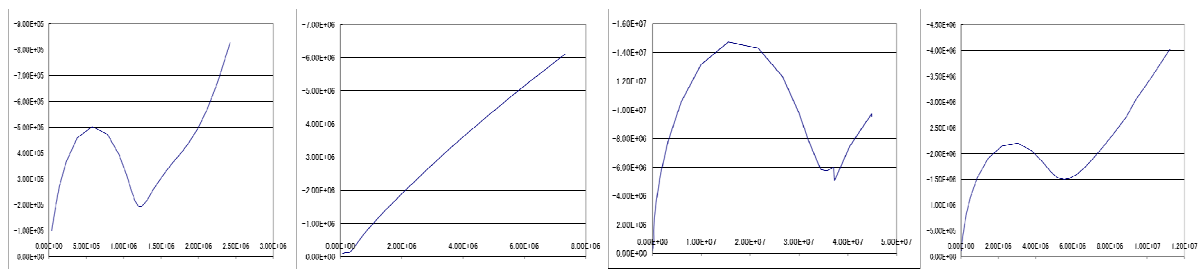
現在、携帯電話やデジタルカメラ、パソコンなど多くの場面で使用されているリチウムイオン電池は液体電解質であるため、液漏れや発火の危険性などの問題点がある。近年、それらの問題点を解決出来る固体電解質が注目を集めている。しかし、固体電解質は液体電解質より電導度が劣っているという点でまだ実用化はされていない。本研究では、固体電解質であるランタンジルコン酸リチウム(LLZ)の合成過程へのフッ素の導入と焼結特性や電気化学特性への影響について検討する。

2. 実験内容

水酸化リチウム一水和物、硝酸ランタン(III)六水和物、硝酸ジルコニルニ水和物を理論モル比にて混合し、焼成(10°C/分で900°C、12時間維持)を行った。さらに様々な条件下でフッ素化した酸化アルミニウムを加え、ペレットを作製(20MPaで1分、30MPaで20分)後、焼成(10°C/分で900°C、12時間維持)を行った。生成した各試料については、結晶構造や表面形状、表面状態の確認のために、XRD, SEM, XPS 分析を行った。また、交流インピーダンス法による伝導性評価を行い、フッ素化の影響について検討した。

3. 実験内容

図1に各試料のインピーダンス測定結果を示している。未処理試料(1)と比べ、フッ素化処理 Al_2O_3 を導入した試料の場合、伝導性が向上した。これは、 Al_2O_3 の表面フッ素化により、各粒子同士の接触抵抗が下がったことと、酸素イオンがフッ素イオンに置き換わり、電荷のバランスが崩れ、欠格構造になり酸素イオンが移動しやすくなり、より電導度が増加したと考えられる。



(1) LLZ+ Al_2O_3 (未処理) (2) LLZ+ Al_2O_3 (100torr, 1h) (3) LLZ+ Al_2O_3 (380torr, 1h) (4) LLZ+ Al_2O_3 (760torr, 1h)

図1. 各試料の交流インピーダンス測定結果。

Preparation of lithium ion conductor $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ and effects of surface fluorination

Honoka Miwa, Hayato Shimamoto, Jae-Ho Kim, Susumu Yonezawa

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

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

(福井大・工) ○小川 統, 三宅光一, 木村隆志, 金 在虎, 米沢 晋

1. 緒言

現在、眼鏡などの民生品を中心に幅広い分野で Ti 材料は利用されているが、特に最近では意匠性を上げるため、Ti 材料の着色化が注目されている。現行の Ti 材料を着色する多くの方法は、材料表面に形成される酸化皮膜の厚みを調製することで、光の干渉を利用した方法である。しかし、耐候性の強い酸化皮膜も時間を経ると、その厚みが変化して色合いも変化してしまう。本研究では、Ti 板にフッ素処理・焼成を行い、様々な着色化を試みた。

2. 実験方法

純 Ti 板 (20 mm×25 mm、ニラコ (株)) を反応管内にセットし、1 Pa 以下の真空状態にした後、フッ素ガスを導入し、フッ素処理を行った。フッ素処理の条件はフッ素圧力を 1 atm、反応温度を 100 °C、反応時間を 1 h、とした。また、フッ素処理後は H₂O₂ 溶液と 5 時間以上反応させた後、乾燥 (120 °C)、焼成 (300 °C、5 h) を行った。反応後に得られた試料については、分光測色計に加えて、走査型電子顕微鏡 (SEM)、X 線光電子分光測定 (XPS)、X 線回折 (XRD) などの分析を行った。

3. 結果と考察

処理後の Ti 板試料表面には着色が確認された。また、処理後の試料表面を SEM で観察した結果、表面にはっきりとした粗さが追加されていることが確認できた。これが着色の原因の一つだと考えている。

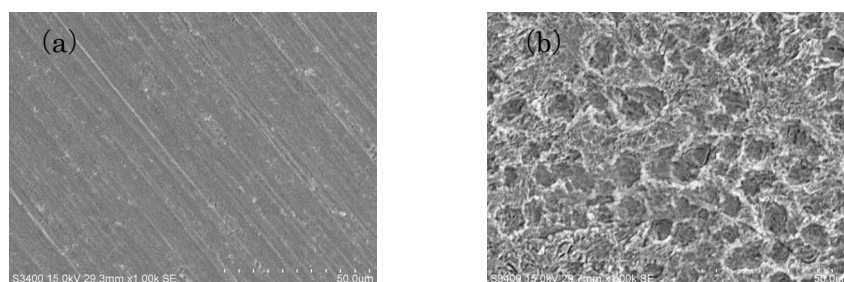


Fig.1 未処理とフッ素処理をした Ti 板の SEM 画像
(a) 未処理、(b) フッ素処理後に H₂O₂ 浴による洗浄

Preparation of Ti metal with various colors using surface fluorination skills

Osamu OGAWA, Koichi MIYAKE, Takashi KIMURA, Jae-Ho KIM, Susumu YONEZAWA

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.fukui-u.ac.jp

D10

表面フッ素化によるアラミド繊維の表面改質と 高密着性めっき皮膜の形成

(福井大・工) ○常見祐真、近藤克紀、山本高敬、金在虎、米沢晋

1. 緒言

アラミド繊維とは、引張強さ、強靱性、耐熱性が従来の繊維よりはるかに優れたスーパー繊維であり、防弾チョッキ、防火服などに使われている。しかしながら紫外線に弱く屋外では劣化し強度が落ちるなどの短所がある。そこでメッキ処理を施すことによってその短所を補うことが出来るだけでなく、本来持っていない電気の通電性を持たせることができ新しい分野での活躍が期待できる。本研究ではアラミド繊維の表面にフッ素化を施すことにより金属メッキとの密着性への影響について検証した。

2. 実験方法

アラミド繊維へのフッ素化は、フッ素ガスを用いて、室温で 10torr、100torr、380torr、760torr の条件で 1 時間フッ素化を行った後、無電解めっき法にて Ni めっき膜を形成した。各試料については、XPS, XRD, SEM にて表面の物性と形状などを確認した。

3. 結果

100torr、380torr の条件でフッ素化を行ったアラミド繊維の表面を分析したところ、フッ素のピーク(B)が検出された。また、未処理と比べ、C1s のピークが高エネルギーの方にシフトしていることから、C-F 結合の形成が考えられる。未処理とフッ素化試料のめっき膜との密着性については、ポスターにて説明する。

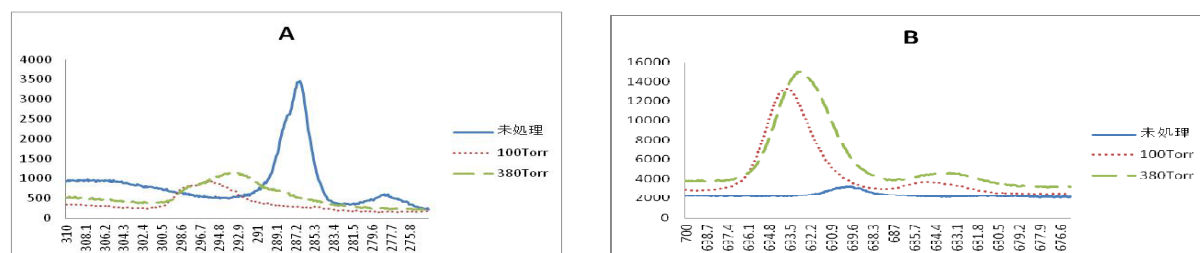


Fig. 1 フッ素化アラミド繊維の XPS 結果。[C1s (A), F1s (B)]

Surface fluorination of aramid fiber and effects of adhesion with Ni plating film

Tsunemi Yuma, Kondo Katsunori, Yamamoto Takahiro, Kim Jae-ho, Yonezawa Susumu

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

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

(福井大・工) ○谷口知章、細川順平、金在虎、米沢晋

1. 緒言

近年ナノ炭素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。そこでその問題を解決するために炭素ナノ粒子にフッ素処理を施し表面の酸化変性を防ぎ、またフッ素処理により表面に新たな特性を付けることができるため活躍の幅が広がると予想される。本研究ではナノ炭素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。またこのナノ炭素粒子がコートしてある材料についてもフッ素処理を行い抑制について評価する。

2. 実験内容

比較試料として炭素板試料と Ni 板表面に陽極電解法により、炭素コートした試料の表面に様々な条件下でフッ素化を行った。フッ素化の条件は、温度 298~523K、圧力 360~760torr、1 時間である。フッ素化後の試料については、XPS, XRD で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、接触角測定することより、親疎水評価をした。

3. 結果

炭素コート Ni 板の未処理試料の接触角は 7° であったのに対し、フッ素化を 360torr、時間 1 時間、温度 298K の条件で行ったものは接触角がほぼ 0° 、フッ素化温度だけ 523K で変化した試料の場合、 58° に変化した。また、炭素板試料の場合、未処理は接触角が 71° で、360torr、時間 1 時間、温度 298K の条件でフッ素化した試料は 70° 、時間だけ 2 時間に変化した試料は 68° となった。これらの結果より、フッ素化の条件によって、表面の水に対する濡れ性の変化が可能であると見出した。また、各試料の XPS, XRD, SEM などの結果については、ポスター発表で説明する。

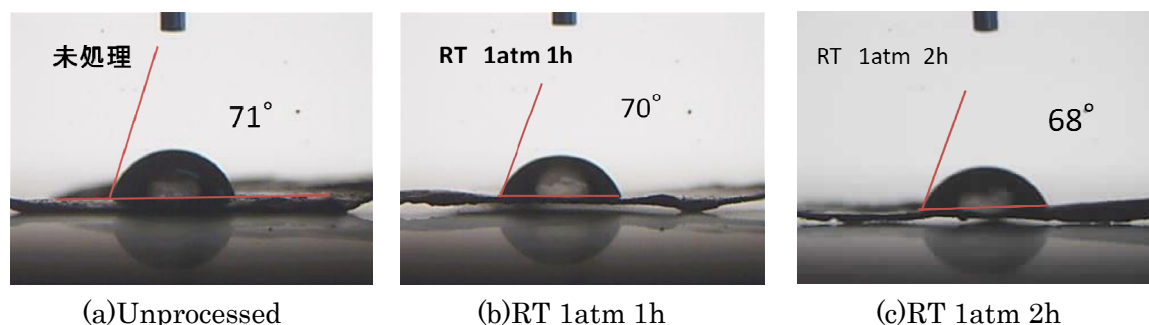


Fig.1 Contact angles of untreated and fluorinated samples.

The effects of fluorination on the surface properties of nano-carbon coated composite materials

Tomoaki Taniguchi, Jyunpei Hosokawa, Jae-Ho Kim, Susumu Yonezawa

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

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

E01

n ドープ領域で繰り返し安定性を発現する 3-トリエチルシリルチオフェンの電解重合法と電気化学特性

(金沢大・理工) ○齊藤一駿, 川端健, 山口孝浩, 林知宏, 本田光典, 桑原貴之, 高橋光信

1.目的 導電性高分子は蓄電デバイスへの応用が期待されるが、電気化学的な安定性が課題となっている。一般に多くの導電性高分子は p ドープ領域で活性を示し、充放電に対して繰り返し安定性を示す一方で、n ドープ領域では活性を示すものは少なく、安定性も乏しい。これまで当研究室では、チオフェン 3 位にシリル基を介することにより、その電解重合膜は高い確率で n ドープ領域で活性を示すことを明らかにしている。本研究では n ドープ領域での繰り返し劣化要因を探るためにシリル基に 3 つのエチル基を結びつけた単純な構造であるポリトリエチルシリルチオフェン (Fig.1) の電気化学的挙動より n ドープ能の発現とその安定性について検討することとした。

2.方法 トリエチルシリルチオフェン、フェニルチオフェンを用い、それぞれ 0.1 M Bu₄NPF₆ を含むニトロベンゼン溶液中に 10mM となるように溶解し、電解重合より、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。

3.結果と考察 これまでチオフェン類の電解重合はサイクル重合が効果的であったが、トリエチルシリルチオフェンは定電位重合でのみ n ドープ領域で電流値の増加が見られた。トリエチルシリルチオフェンとフェニルチオフェンの重合膜のサイクリックボルタモグラムを Fig2 に示す。どちらのポリマーも p ドープ領域では明瞭な酸化還元波が見られ電極上にポリマーが形成していることが分かる。それに対し、n ドープ領域ではフェニルチオフェンに比べてトリエチルシリルチオフェンの酸化還元波が小さいものとなった。一方、各ポリマー修飾電極の n ドープ領域における繰り返し電位掃引の結果を Fig2 に示す。ポリトリエチルシリルチオフェンでは 30 サイクル後に電流値が増加し、ポリフェニルチオフェンではサイクルに伴い電流値が減少していることから、ポリトリエチルシリルチオフェンは n ドープ領域繰り返し電位掃引に対し、非常に安定したドーピング・脱ドーピング挙動を示すことが明らかとなった。

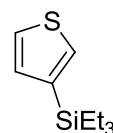


Fig1.triethylsilylthiophene

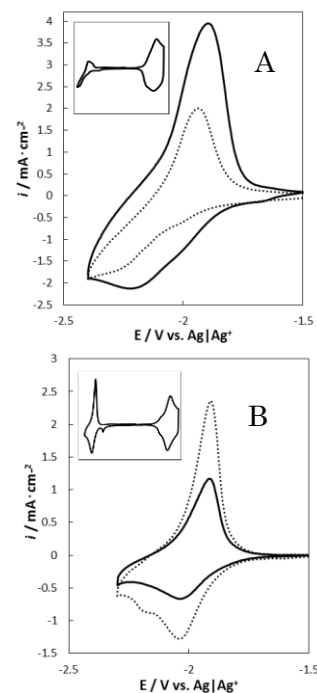


Fig2. アセトニトリル中での各修飾電極の繰り返し応答。
掃引速度: 50mVs⁻¹
A:polytriethylsilylthiophene
B:polyphenylthiophene
(サイクル数:1 - - - - ,
30 —)

Electrochemical properties and electropolymerization method of poly(3-triethylsilyl)thiophene bringing on the stability with n-doping and dedoping cycle.

Itsuki Saito, Ken Kawabata, Takahiro Yamaguchi, Tomohiro Hayashi, 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

E02

バリウムイオン架橋鉄ポルフィリンを酸素還元触媒とする際の熱処理操作が及ぼす効果

(金沢大・理工) ○森下宏樹, 岡田大志, 山口孝浩, 桑原貴之、高橋光信

1. 目的

燃料電池カソード極の白金代替材料として金属ポルフィリンが注目されている。本研究室では、水溶性鉄ポルフィリンに Ba^{2+} を添加し、熱処理を行うことで、高い酸素還元活性が発現することを報告してきた。この発現は熱処理によって金属ポルフィリン一部が構造を変化し発生すると考えられるが、証明には至っていない。本研究では、酸不溶性鉄ポルフィリン(FeTCPP)を用いて熱処理温度、時間について検討すると共に、FeTCPP の不可逆的な電解酸化により、積極的な構造変化を促すことで酸素還元応答への影響を検討した。

2. 実験

1mM FeTCPP 溶液に $BaCl_2$ を添加した Ba^{2+} -FeTCPP 懸濁液を GC 電極上に塗布した後、アルゴン雰囲気下、任意の温度、時間で熱処理を行い修飾電極とした。得られた修飾電極は 0.2M $HClO_4$ 水溶液中、掃引速度 10mV/s で酸素還元のサイクリックボルタンメトリーを行った。また、電解酸化は熱処理を行わず、そのまま酸素飽和させた 0.2M $HClO_4$ 水溶液中で定電位電解を行ったものを修飾電極として、同様の測定で酸素還元能を評価した。

3. 結果と考察

熱処理して得られた修飾電極による酸素還元ピーク電位について Table 1 に示す。550°C では時間に応じて酸素還元活性が向上し、1 時間以降は長時間の熱処理でも活性が低下せず、2 時間以上で +480mV を示した。一方、600°C では、1 時間で +480mV に到達するものの、2 時間の熱処理ではピークがブロードかつ、電流値が減少した。このことは熱処理過程で一次的に酸素還元活性の高いサイトが形成されることを示唆した。

次に電解酸化のみを行って得られた修飾電極の酸素還元の CV を Fig.1 に示す。+1.2V で電解酸化を行うと、+100mV ~ +300mV にかけて還元電流が増大している。このことから、電解酸化による鉄ポルフィリンの構造変化が、熱処理による高活性な酸素還元能の発現に関連していると期待できる。

Table 1 熱処理後の酸素還元ピーク電位

		E_{pc} / mV		
		Time / h		
Temp / °C	Time / h	0.5	1	2
550		+385	+465	+480
600		+470	+480	+450
650		+430	+400	

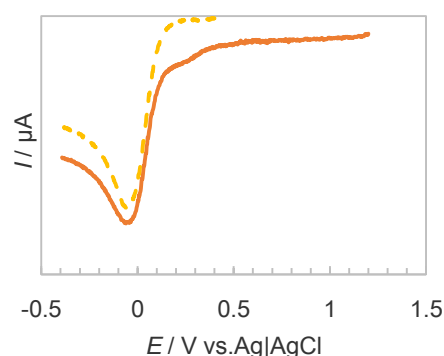


Fig. 1 電解酸化前後の酸素還元波(破線:電解酸化なし,実線:+1.2V 電解酸化 5分)

Effects of heat treatment on barium ion-bridged iron porphyrin as oxygen reduction catalysts

Hiroki Morishita, Taishi Okada, 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

E03

二酸化チタンナノチューブ/酸化イリジウム複合電極 を用いた光電気化学的水分解の検討

北陸先端大院マテリアル ○中出一樹・ラーマンヴェエダラーヂャン・松見紀佳

<緒言>

水の電気分解は水素製造法として魅力的な方法であるが、必要電圧が高くまだ広範な実用化には至っていない。本研究では陽極を酸化チタンナノチューブ (TNT)に変更し、表面積を増大させることを検討した。またチューブ内外に酸化イリジウムを担持させることで酸素発生反応にも適した系を構築することを検討した。以上のような光電気化学的水分解用電極を作製し、光電気化学的な特性評価を行った

<実験および結果と考察>

フッ化アンモニウムと水、エチレングリコールの混合溶液内で白金とチタン電極に超音波照射下、2時間半 50 V の電圧を印加し、300 °C で2時間焼成することで TNT を作製した。次に IrCl_3 、水、DMSO の混合溶液を様々な濃度で調整した。各濃度の溶液に TNT 電極を 12 h 浸漬し、400 °C で2時間半焼成することで、 IrO_2 の担持量を変化させた IrO_2 -TNT を作製した。 IrO_2 -TNT 作製の最適な濃度条件を決定しつつその光電気化学的特性を評価するため、インピーダンス測定および Potentio Dynamic Polarization 測定を行った。光源としてはソーラーシミュレーター (100 mW/cm^2 キセノンランプ) を用いた。光照射時の IrCl_3 各濃度における IrO_2 -TNT の界面抵抗に着目したところ(Fig. 1)、TNT に比べ IrO_2 -TNT の界面抵抗は著しく低下した。Fig. 2 には PDP 測定結果の各濃度での開始電圧と電圧 0.6 V における電流値をプロットした結果を示した。プロットには濃度による相関が見られ、0.05 wt% の条件下で開始電圧が最も低くなり、また電流値は最大値となった。次に最適条件で作製された 0.05 wt% IrO_2 -TNT 電極について透過型電子顕微鏡(TEM)により観察を行った(Fig. 3)。その結果、直径約 100 nm のチューブ状の像を確認した。さらに内部に粒子径が 1 nm 程度のナノ粒子状の像も観察され、TNT 内に IrO_2 が十分に添加されていることを確認した。

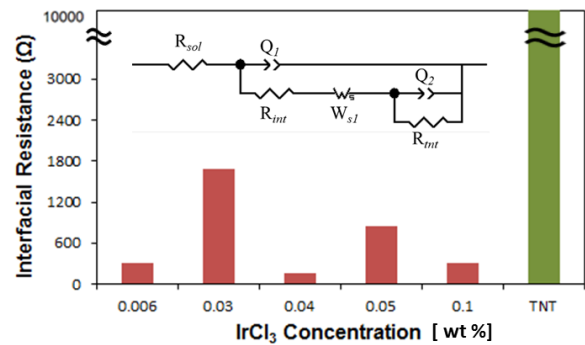


Fig. 1 Dependence of iridium concentration on the interfacial resistance of the system

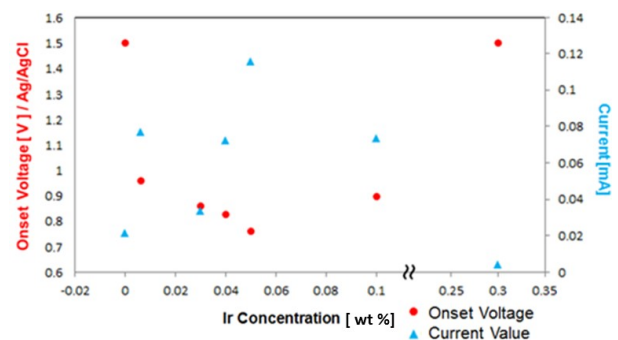


Fig. 2 Dependence of iridium concentration on the onset voltage and current value

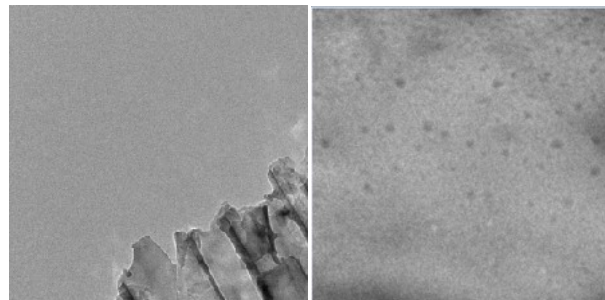


Fig. 3 The TEM images of IrO_2 -TNT

Study of photoelectrochemical water splitting using a TiO_2 nanotube/ IrO_2 composite electrode

Kazuki NAKADE, Raman VEDARAJAN, Noriyoshi MATSUMI (Sch. of Mater. Sci., JAIST)

MS Building III, 3F 1-1 Asahidai, Nomi, Ishikawa, 923-1292, Japan

Tel: +81-0761-51-1660, E-mail: s1530038@jaist.ac.jp

E04

DEIS法によるイオン液体/遷移金属錯体系の電極/電解質電荷移動界面抵抗の解析

(北陸先端大院マテリアル) ○澤田耕一, Raman Vedarajan, 松見紀佳

【緒言】

DEIS (Dynamic Electrochemical Impedance Spectroscopy; 動的インピーダンス法) は電圧印加条件下での in-situ インピーダンス測定であり、様々なエネルギーデバイスの界面挙動を明らかにするうえで強力なツールになり得ると期待されている。本研究室ではリチウムイオン二次電池に DEIS 法を適用することにより充放電条件の最適化への有用性を見出しているが、本研究ではレドックス・フロー電池において重要となるイオン液体(IL)/金属錯体のレドックス系に関して DEIS 法での電気化学挙動の分析を検討した。

【実験方法】

作用電極とカウンター電極に Pt (CV 測定の際にはカウンター電極のみワイヤー状、DEIS 測定の際には両電極とも基板) を、参照電極に Ag/AgCl を用いた。電解液は、IL 系として 1-アリル-3-メチルイミダゾリウム クロリド (AMImCl) を用いた。調製した溶液 5[mL]に、金属錯体を 0.05[M]混合して測定溶液を作製した。大気下において CV 測定および DEIS 測定を行った。

【実験結果・考察】

鉄錯体 (図 1) を含む AMImCl について、図 2 に CV 測定の結果を、図 3 と図 4 に DEIS 測定の結果を示す。図 2 より、酸化還元のプロセスが明瞭に観測された。図 3 と 4 より、酸化還元が実際に起こっている電位において、界面抵抗は大幅な減少を示した。錯体の濃度および種類別の挙動や等価回路のフィッティングパラメータについても考察した。

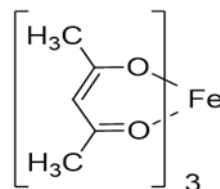


図 1. 使用した金属錯体: Fe(OAc)₃

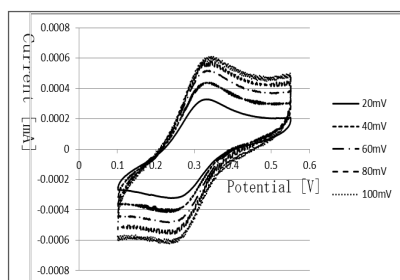


図 2. Fe(OAc)₃ - AMImCl の

サイクリックボルタモグラム

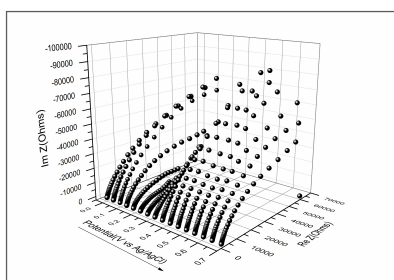


図 3. Fe(OAc)₃ - AMImCl の

DEIS プロファイル (0→0.7[V])

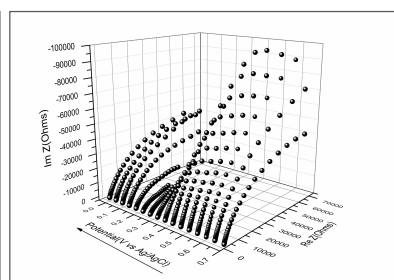


図 4. Fe(OAc)₃ - AMImCl の

DEIS プロファイル (0.7→0[V])

Analysis of interfacial resistance of ionic liquid / transition metal complexes by DEIS method

Koichi Sawada, Raman Vedarajan, Noriyoshi Matsumi (Japan Advanced Institute of Science and Technology, 1-1 Asahidai, Nomi city, Ishikawa 923-1292, Japan)

Tel: 0761-51-1600, Fax: 0761-51-1665, E-mail: matsumi@jaist.ac.jp

(福井大工学部) ○岩野 将, 山崎孝也, 金 在虎, 米沢 晋

1. 緒言

リチウム-二酸化マンガン一次電池は、高い電圧、高いエネルギー密度を特徴とする電池で、住宅用火災警報器や各種メモリーバックアップ電源、各種電子式メーターなどに使用されている。その放電反応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のプロセスを含んでおり、正極活物質の表面の改質はこれらの電池性能に大きな影響を与えることが考えられる。よって、正極活物質の表面をフッ素化することで、放電反応にどのように影響するのかを検証することを本研究の目的とした。

2. 実験手順

常温、真空下(ピラニー真空計が 10Pa 以下になるまで)においた二酸化マンガン粉末を未処理試料とした。この試料を粉末 X 線回折測定(XRD)、X 線光電子分析(XPS)、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて表面の観察をした。電池は、未処理試料、導電材、結着剤を重量比 8 : 1 : 1 で混合、アルミシートにシート状に塗布し、空気雰囲気 120°C、真空でどちらも 12 時間以上乾燥を行い極板を作製した。その極板を用いて電池を作製し、放電実験を行った。(放電 0.5mA の定放電電流、2.0V までの放電容量を測定した。) フッ素修飾には、フッ素化剤 NF₃ ガスを、処理圧力 1.3、6.7kPa で導入した。(処理時間を 1 時間、反応温度を室温に固定して実験を行った。) フッ素処理後の実験手順は未処理と同様な手順で行った。

2. 実験結果

Fig.1 に未処理試料と試料 A(フッ素処理 1.3kPa)をそれぞれ用いた電池の放電結果を示す。表面のフッ素化を行うことで放電容量に変化が見られた。しかし、作製した電池の放電容量の値のばらつきが大きいこと、また、基準電池の放電容量が文献値(宮本信明, 高田祐一, 三浦志穂, *Electrochemistry*, **70**, 308 (2002) (in Japanese).)と比較して半分以下だったことから、電池の性能が向上しているかを判断することはできなかった。電池作製過程の見直しなどで、再現性を取れることと、様々なフッ素化の条件下でのフッ素化の影響について、検討する。

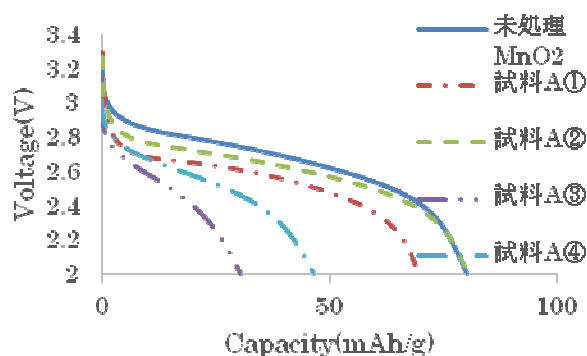


Fig.1. 未処理試料と試料A(フッ素処理1.3kPa)の放電曲線

Effects of surface fluorination of manganese dioxide as a cathode material for lithium battery on the electrochemical properties

Sho Iwano, Takaya Yamazaki, Kim Jae-ho, Yonezawa Susumu

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

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

(福井大・工) ○田辺 菜々, 井上 利弘, 金 在虎, 米沢 晋

1.緒言

リチウムイオン二次電池は携帯電話やノートパソコン、電気自動車など、様々なものに使われている。従来、活物質の表面フッ素化により充放電容量の増加や充放電プロセスの効率が向上するなどの利点があることが知られている。一方、集電体である Al 箔への表面フッ素化の方が、活物質の表面にフッ素化を行うよりも容易であることと、集電体として活物質の界面が電極特性に関係していると考えたことから、Al 箔への表面フッ素化の検討を行った。

2.実験方法

集電体である Al 箔と正極の活物質である LiNiCoMnO_2 (Ni:Co:Mn=2:1:7) にそれぞれ表面フッ素化 (F_2 ガス導入圧力 0kPa~0.8kPa、 25°C) を行った。活物質 (LiNiCoMnO_2)、導電体 (acetylene black)、結着剤 (PVDF) を 8:1:1 とし、ボールミルと共に NMP を加えながら混練させてスラリーとし、Al 箔に塗工、乾燥させ、円形に打ち抜いたものを正極とした。対極には金属リチウムを使用した。電解液は 1mol/L LiPF_6 EC:DMC (3:7v/v%) を使用した。電極は二極密閉式セル (TOMCELL) を作製して、充放電試験を行い評価した。

3.結果

Fig.1 には、圧力 0.4kPa でフッ素化して得た Al 箔集電体を用いて作製した電池と、未処理の Al 箔を用いた電池を、それぞれ充放電を行った結果得られた放電曲線である。これより、未処理の Al 箔を用いた電池に対し、0.4kPa でフッ素化した Al 箔を用いた電池の方が、利用率が増加した。

この結果から、集電体と活物質の間に存在するフッ素が電池の利用率に影響していることが明らかとなった。

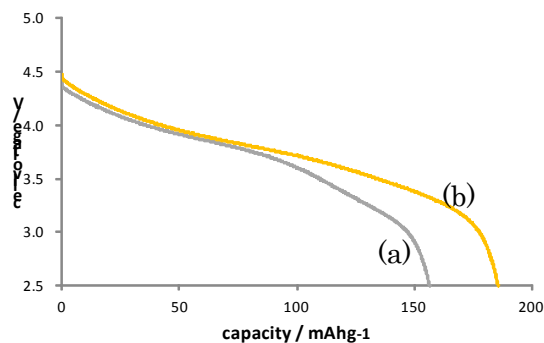


Fig.1 各試料を含んだ電池用セルの放電曲線
[(a)未処理, (b)Al 0.4kPa]

Effect of surface fluorination of Al current collector for lithium-ion cells

Nana Tanabe, Toshihiro Inoue, Jae-Ho Kim, Susumu Yonezawa

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

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

(福井大・工) ○川口貢平、山崎孝也、金在虎、米沢晋

1. 緒言

近年、携帯電話などの電子機器だけでなく家庭用の蓄電池や電気自動車の開発、普及において、より安全性が高く、高エネルギー密度、高容量、大型化を可能とする移動体電源の開発が求められている。本研究で用いている $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ はサイクル特性が高く、安全性の高いリチウム二次電池の材料であり、電気自動車などのより安全性の求められる移動体電源として期待されている。 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ は半導体であり、導電材と合わせることで電池材料として利用できる。この導電材との接する面の大きさが電池の容量に大きく関わっている。本研究では、フッ素化した炭酸リチウムを用いて $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を合成することより、生成物の粒子サイズと電池材料としての特性への影響について調べた。

2. 実験方法

炭酸リチウムのフッ素化は、室温、1時間、10~760torr 下でフッ素化を行った。その後、フッ素化した炭酸リチウム (2mol) と二酸化チタン (5mol) をアセトンを用いてボールミルにて1時間混合し、100°Cで12時間乾燥した。その後、電気炉にて750°C、もしくは800°Cにて6時間焼成した。活物質($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)、導電剤(acetylene black)、結着剤(PVDF)を8:1:1の質量比で混練し、アルミ箔上にバーコーターで塗工して乾燥させ、円形に切り取り圧着したものを作製し、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0.5C、終止電位3.0V、放電0.5C、終止電位1.0Vの条件で5サイクル行った。

3. 結言

Fig.1 ではフッ素処理炭酸リチウムを用いた $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の充放電曲線を示している。Fig.1より、未処理の炭酸リチウムを用いた LTO の容量に対して10torr, 50Torr の LTO は容量が増加した。この結果から、表面フッ素化が電池特性に影響を及ぼしていることが確認された。う

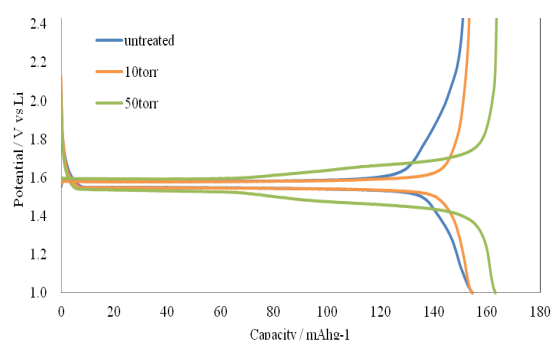


Fig.1 Charge and discharge curves of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ synthesized using untreated and fluorinated Li_2CO_3 .

Preparation of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ with fluorinated Li_2CO_3 and electrochemical measurements

Kawaguti Kohei, Yamazaki Takaya, Jae-Ho Kim, Susumu Yonezawa,

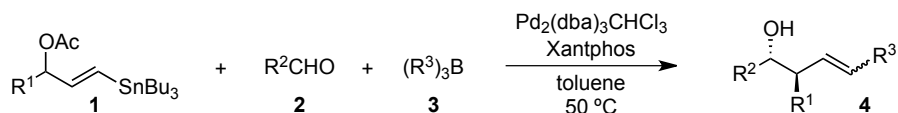
Faculty of Engineering, University of Fukui, 3-9-1 Bunkyo Fukui 910-8507

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

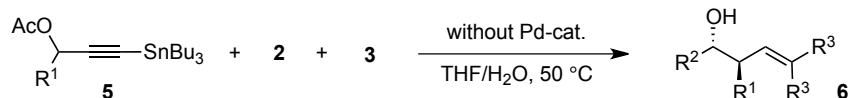
我々は、パラジウム触媒存在下、スタニル基が置換したアリルアセテート **1** とアルデヒド **2** および有機ホウ素反応剤 **3** との反応を行うと、アンチ体のホモアリルアルコール **4** が中程度から良好な *E* 選択性で得られることを報告している (Scheme 1a)¹⁾。今回、プロパルギルアセテート **5**²⁾ ならびに **2** と **3** との反応を、THF/H₂O 溶媒中で行うと、アンチ体のホモアリルアルコール **6** が立体選択的に得られることを見出したので報告する (Scheme 1b)。

Scheme 1.

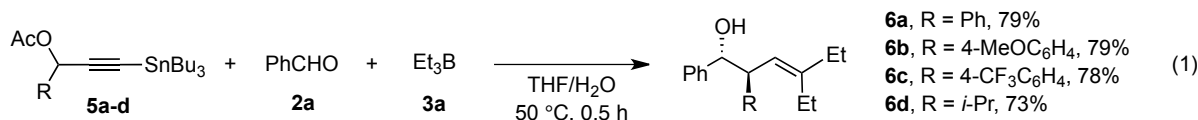
(a) previous work:



(b) this work:

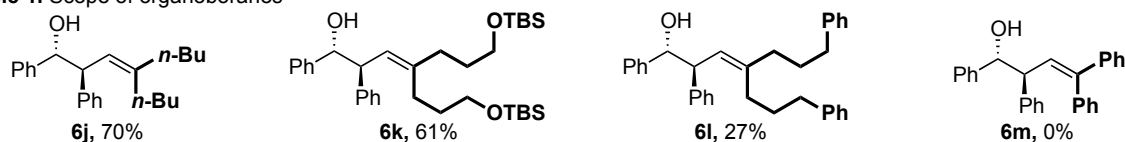


THF/H₂O (4/1) の混合溶媒中、Ar 雰囲気下、**5a** を基質に用いて **2a** と **3a** との反応をおこなったところ、**6a** が 79% の収率で与えられた (式 1)。本反応の基質一般性は優れており、**6b-6d** を良好な収率で与えた。さらに、芳香族ならびに脂肪族アルデヒドの検討においても中程度から良好な収率で生成物 **6** を与えた。



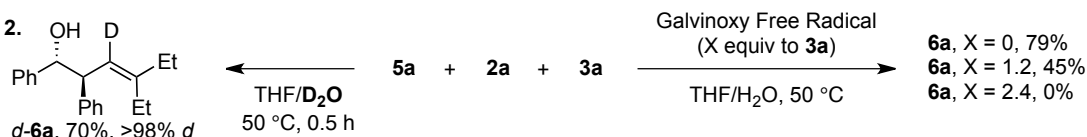
ホウ素反応剤の検討では、一般的な傾向として、ベンジル位に水素を持つホウ素反応剤では収率の低下が見られた (Table 1)。また、Ph₃B を用いると反応が進行しなかった。

Table 1. Scope of organoboranes



興味深いことに、水の代わりに重水を溶媒に用いると *d*-**6a** が得られた (Scheme 2, 左式)。一方、本反応を空気雰囲気下で行うと反応が進行しなかった。また、**3a** に対して 2.4 等量のラジカルトラップ補足剤を添加すると目的生成物が得られなかった。このことから、Et₃B/O₂ 系によるラジカル反応であることが示唆された³⁾。発表では、これらの詳細について発表する。

Scheme 2.

1) Yoshikazu Horino, Miki Sugata, and Hitoshi Abe, *Adv. Synth. Catal.* **2016**, 358, 1023.2) Kiyokawa, K.; Tachikawa, N.; Yasuda, M.; Baba, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 10393.3) a) Nozaki, K.; Oshima, K.; Utimoto, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, 64, 403. b) Brown, H. C.; Midland, M. M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1972**, 11, 692.

Radical-Mediated Multicomponent Reaction of 3-(Tributylstannyl)propargyl Acetates, Aldehydes, and Trialkylborane Initiated by Trialkylborane and Oxygen

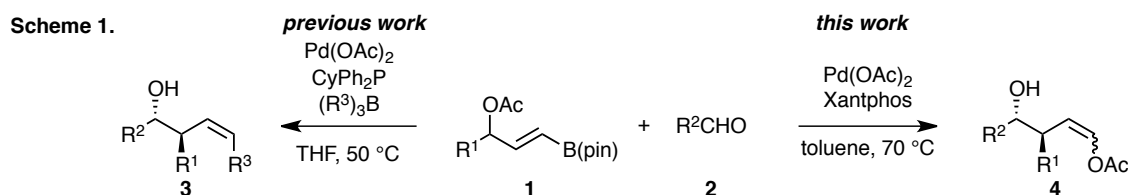
Ataru Aimoto, Yoshikazu Horino, Hitoshi Abe

Department of Environmental Applied Chemistry, Graduate School of Science and Engineering, University of Toyama, Toyama 930-8555, Japan.

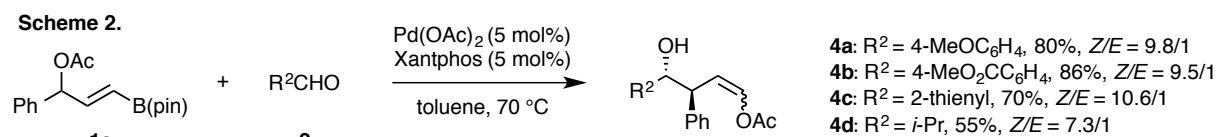
Tel: 076-445-8555, Fax: 076-445-8555, e-mail: horino@eng.u-toyama.ac.jp

(富山大工) ○杉田 哲, 四十物 中, 堀野 良和, 阿部 仁

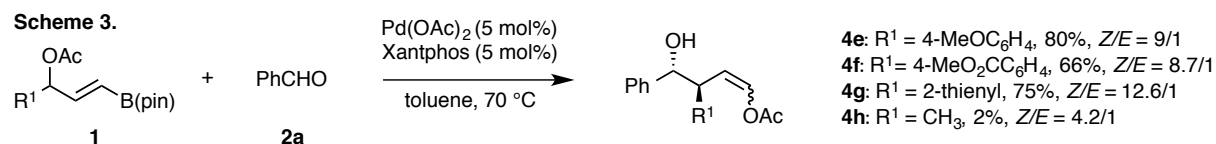
当研究室では、パラジウム触媒存在下、ボリル基を有するアリルアセテート **1**、アルデヒド **2**、および有機ホウ素反応剤との反応を行うと三成分連結反応が進行し、*Z* 体の *anti*-ホモアリルアルコール誘導体 **3** が得られることを見出した (Scheme 1, 左式)¹⁾。今回、有機ホウ素反応剤の非存在下で反応を行うと、ホモアルドール等価体 **4** が得られることを見出したので報告する (Scheme 1, 右式)。



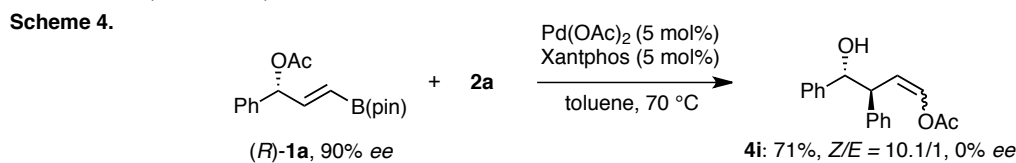
芳香族アルデヒドの検討では、芳香環上の置換基の電子的な影響によらず、良好な収率かつ高い *Z* 選択性で **4a** ならびに **4b** をそれぞれ与えた (Scheme 2)。また、2-チオフェンカルボキシアルデヒドを用いた場合にも良好な収率で **4c** を与えた。一方、イソブチルアルデヒドを用いた場合には **4d** が中程度の収率で得られた。



次に、基質 **1** の置換基の検討を行った (Scheme 3)。本反応は、芳香族置換基の電子的性質に関係なく良好な収率かつ高い *Z* 選択性で **4e** と **4f** をそれぞれ与えた。チエニル基が置換した基質においても首尾よく反応が進行したが、メチル基が置換した基質では大幅な収率の低下が見られた。



さらに、キラルな基質 **1a** を用いて不斉転写の検討を行ったところ、生成物 **4i** がラセミ体として得られた (Scheme 4)。



1) (a) Horino, Y.; Aimono, A.; Abe, H. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 2824, (b) Horino, Y.; Aimono, A.; Minoshima, N.; Abe, H. *Tetrahedron Lett.* **2016**, *57*, 3561.

Palladium-Catalyzed Diastereoselective Synthesis of *anti*-Homoaldol Equivalents

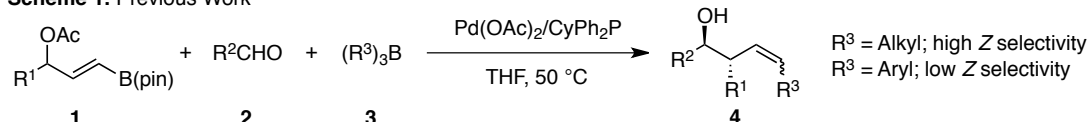
Tetsu Sugita, Ataru Aimono, Yoshikazu Horino, Hitoshi Abe

Department of Applied Environmental Chemistry, Graduate School of Science and Engineering, University of Toyama, Gofuku, Toyama 930-8555, Japan

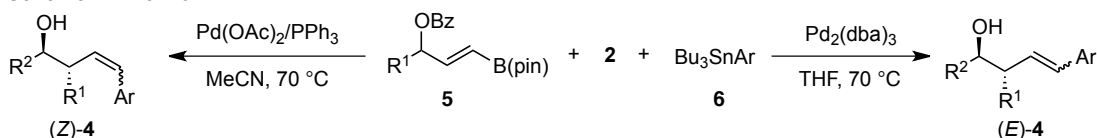
Tel: 076-445-6820, Fax: 076-445-6820, e-mail: horino@eng.u-toyama.ac.jp

(富山大院理工) ○菅田 美樹, 陸浦 至, 堀野 良和, 阿部 仁

当研究室では、パラジウム触媒存在下、3位にピナコラトボルル基が置換したアリルアセテート **1** とアルデヒド **2**, トリアルキルホウ素 **3** との反応を行うと、*Z* 体のアンチホモアリルアルコール誘導体 **4** が立体選択的に得られることを報告している (Scheme 1)¹⁾。しかしながらトリアルキルホウ素を用いた場合にオレフィンの立体化学が低下する課題があった。

Scheme 1. Previous Work

今回、アリールホウ素の代わりにアリールスズ **6** を用いて種々検討を行ったところ、*E* 体および *Z* 体のアンチホモアリルアルコール誘導体を中程度から良好な立体選択性でそれぞれ作り分けることに成功したので報告する (Scheme 2)。

Scheme 2. This Work

$\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (5 mol%) と PPh_3 (10 mol%) 存在下、**5a** とベンズアルデヒド (**2a**) および **6a** を THF 溶媒中 70°C で加熱したところ、アンチ体のホモアリルアルコール **4a** が *E/Z* = 1/3.8 の混合物として得られた (Table 1, entry 1)。次に、配位子をパラジウムに対して1等量用いたところ、**4a** の *E* 選択性が向上した (entry 2)。そこで、 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ のみを用いて反応を行ったところ、*E* 選択性が飛躍的に向上することがわかった (entry 3)。興味深いことに、溶媒を THF から MeCN に変えたところ、高い *Z* 選択性で **4a** を与えた (entry 4)。配位子を Pd に対して 1.5 等量用いると、収率が向上したが、**4a** の *Z* 選択性が低下した (entry 5)。即ち **4a** は、ホスフィン配位子の非存在下では高い *E* 選択性で得られ、ホスフィン配位子存在下、MeCN 溶媒中では *Z* 選択的に得られることが分かった。本発表では、基質一般性ならびにアルデヒドとスズ反応剤の検討結果について述べる。

Table 1.^{a)}

entry	Pd-cat.	ligand (mol%)	solvent	time (h)	4a (%)	4a (<i>E/Z</i>)	7 (%)	8 (%)	8 (<i>E/Z</i>)
1	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	PPh_3 (10)	THF	5	48	1/3.8	23	0	-
2	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	PPh_3 (5)	THF	1	69	1/1.4	0	0	-
3 ^{b), c)}	$\text{Pd}_2(\text{dba})_3$	-	THF	1	65	11.8/1	13	0	-
4 ^{b)}	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	PPh_3 (10)	MeCN	2	62	1/10	5	13	1/>20
5 ^{b)}	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	PPh_3 (7.5)	MeCN	1.5	70	1/8.3	5	6	1/>20

a) Reaction was performed with **5b** (0.5 mmol), **2a** (2.4 equiv.), **6a** (1.3 equiv.), Pd source (5 mol% as Pd), ligand in solvent (3 mL) at 70 °C. b) **2a** (3.6 equiv.) was used. c) MS 5A (500 mg) was used.

1) (a) Horino, Y.; Aimono, A.; Abe, H. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 2824; (b) Horino, Y.; Aimono, A.; Minoshima, N.; Abe, H. *Tetrahedron Lett.* **2016**, *57*, 3651.

Palladium-Catalyzed Three-Component Reaction for Stereoselective Synthesis of Homoallylic Alcohols

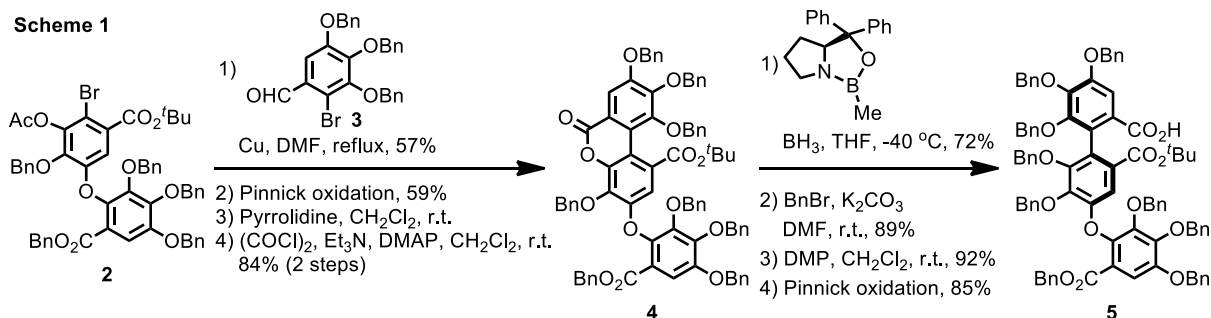
Miki Sugata, Itaru Mitsuura, Yoshikazu Horino, Hitoshi Abe

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

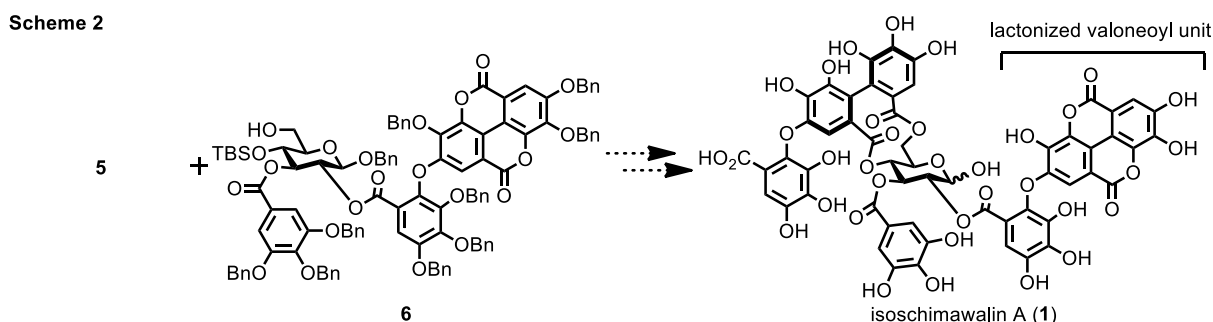
(富山大工¹, 富山大院理工²)○平岡翔太郎¹, 小倉大知², 石倉慎吾², 堀野良和², 阿部 仁²

エラジタンニン類は、加水分解性タンニン的一种であり、宿主介在性抗腫瘍効果などの興味深い生理活性を有することから、医薬品資源として注目されている。また、本化合物群の合成研究は1990年代より活発に行われているにもかかわらず、*Schima wallichii* (ヒメツバキ) から単離された isoschimawalin A (**1**)¹⁾ のようにラクトン化された valoneoyl unit を部分構造とするエラジタンニン類の合成は、未だ報告されていない。そこで、我々はラクトン化された valoneoyl unit 及び軸不斉ビアリアル骨格を有するエラジタンニンである isoschimawalin A (**1**) の合成を行った。

没食子酸から合成可能なビアリアルエーテル **2** と別途に没食子酸から調製したアリアルプロミド **3** との Ullmann 非対称ビアリアル合成の後、三工程の官能基変換を経てラクトン体 **4** へと誘導した。CBS 試薬を用いた不斉還元を行い、フェノールのベンジル化、アルコールの酸化及び Pinnick 酸化を経てカルボン酸 **5** を調製した (Scheme 1)。



今後はカルボン酸 **5** とグルコース誘導体 **6** を縮合し、TBS 基及び *t*-ブチル基の脱保護の後、11員環の構築を経て水素添加反応を行い、isoschimawalin A を合成する (Scheme 2)。



参考文献

1) T. Hatano, N. Ogawa, R. Kira, T. Yasuhara, T. Okuda, *Chem. Pharm. Bull.* **1992**, *40*, 2023.

Total Synthesis Study of Isoschimawalin A

Syotaro Hiraoka, Daichi Ogura, Shingo Ishikura, Yoshikazu Horino, Hitoshi Abe

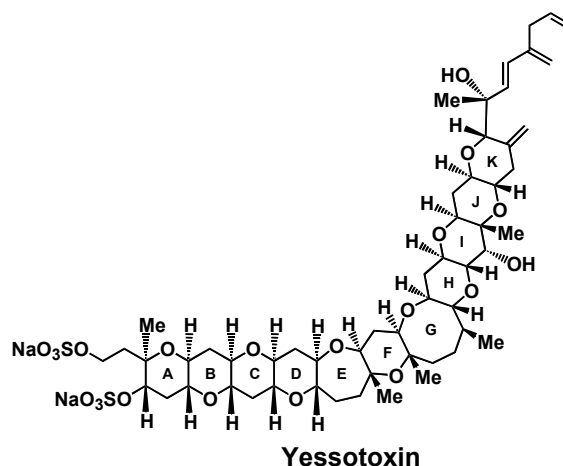
Department of Environmental Applied Chemistry, University of Toyama, Toyama 930-8555, Japan

Tel: 076-445-6851, Fax: 076-445-6851, e-mail: abe@eng.u-toyama.ac.jp

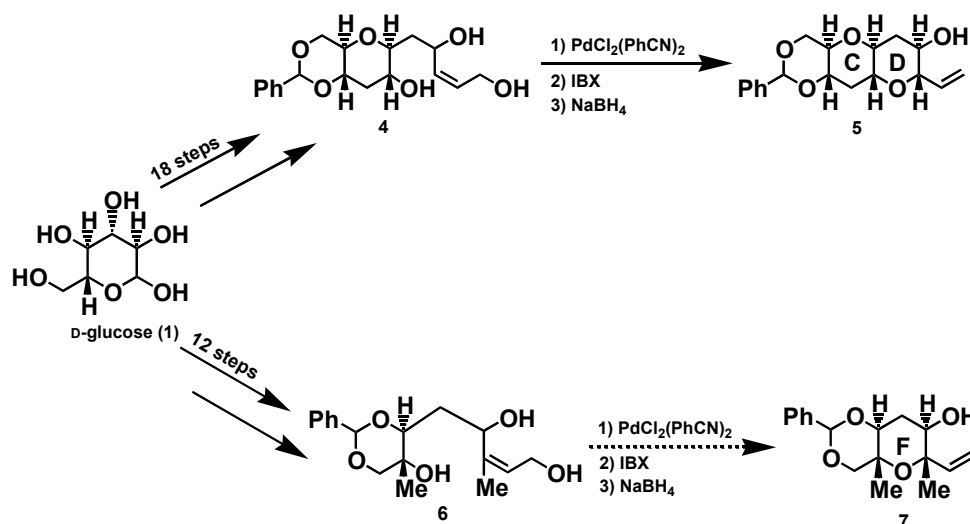
(富山大院理工) 横山初, ○高見将弘, 宮澤眞宏, 平井美朗

Yessotoxin は、1986 年に安元らによってホタテ貝(*Patinopecten yessoensis*)の消化腺から単離された海産毒であり、ポリ環状エーテル構造を持ち、下痢毒性という生理活性を示す。この化合物の合成においては、基本骨格である 2,3- *trans* - テトラヒドロピラン環の立体選択的な構築が重要な課題となる。

当研究室では、Pd(II)触媒を用いて 2,3- *trans* - テトラヒドロピラン環を連続的に構築する繰り返し型合成法を開発し、さらに縮環部にメチル基を有する 2,3- *trans* - テトラヒドロピラン環の構築にも応用できる事を見出している。今回、これらの結果を基に Pd(II)触媒を用いて CD、F 環部を合成し、得られた CD、F 環部に対し、オレフィンメタセシス、還元的エーテル化を行うことで部分骨格である CDEF 環部を合成できるのではないかと考え本研究に着手した。



まず、D- glucose (1)を出発原料とし 18 段階で CD 環部前駆体(4)へと変換後、Pd(II)触媒を用いた環化反応、IBX 酸化および NaBH₄を用いた立体選択的な還元を行うことで CD 環部(5)を合成した。また、同じく D- glucose (1)を出発原料とし 12 段階で F 環部前駆体(6)を合成した。現在、Pd(II)触媒を用いた F 環部(7)の合成の検討を行なっている。



Synthetic Studies of Yessotoxin CDEF rings

Hajime Yokoyama, Masahiro Takami, 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

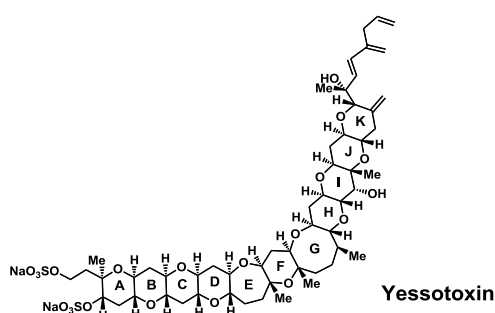
F06

Au(I)触媒、ならびに Pd(II)触媒を用いた環化反応の立体選択性

(富山大院理工) 横山初, ○松尾愛, 山本智暁, 竹島佐和子,
宮澤眞宏, 平井美朗

【緒言】

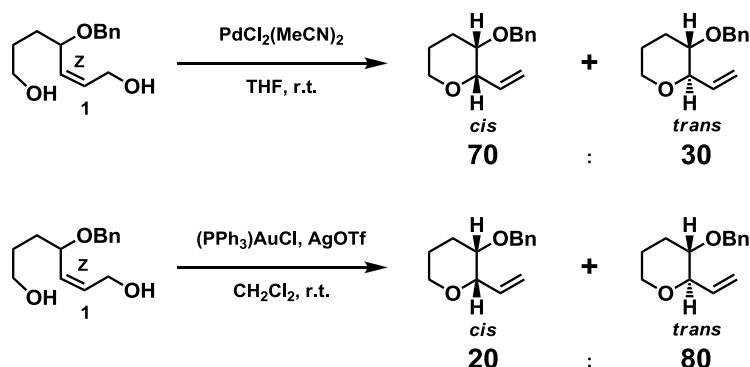
自然界には縮環状ポリエーテル化合物が多く存在する。これらの化合物は強い生理活性と特異な構造を有しているため、多くの研究者から注目を集めてきた。中でも Yessotoxin は中央に 7・6・8 員環に縮環した EFG 環、その両隣に 6 員環が 4 つ縮環した ABCD,HIJK 環を有しており、それらは全て trans 縮環している。



当研究室は、この Yessotoxin の合成研究を行ってきた。その際、Pd(II)触媒を用いた新規な立体選択的環化反応を見出した。また、近年になってアリルアルコールの分子内付加反応が Au(I)触媒によって進行することを報告した。今回は、Pd(II)触媒による環化反応と、Au(I)触媒による環化反応との立体選択性について検討したので報告する。

【実験結果】

Pd(II)触媒による環化反応では、主生成物を単離し構造を確認したところ、*cis* : *trans* = 70 : 30 で、*cis* 体が優先的に得られた。一方、Au(I)触媒による環化反応では、*cis* : *trans* = 20 : 80 で、*trans* 体が優先した。また、この選択性の違いは触媒の反応機構によることが分かった。



The diastereoselectivity of ether cyclization with Au(I)-catalyst and Pd(II)-catalyst.

Hajime Yokoyama, Megumi Matsuo, Tomoaki Yamamoto, Satoko Takeshima, 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

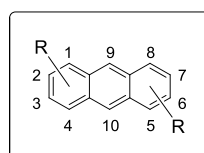
F07

アントラセンをスペーサーとするポルフィリン二量体における π 電子共役拡張効果及び渡環効果に関する構造物性相関

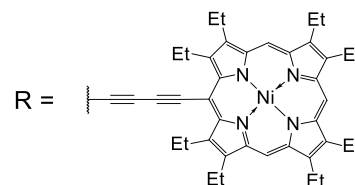
(富山大院生命融合¹・富山大院理工²)

○建部秀斗¹・黒田夏希²・石田美樹²・吉野惇郎²・林直人²・樋口弘行^{1,2}

【諸言】当研究室では、種々の π 成分をスペーサーとするオクタエチルポルフィリン (OEP) 二量体について、分子構造と電子物性の関係を検討してきた¹。この系統的研究の一環として、アントラセン (Anth) をスペーサーとする誘導体 **1** 及び **2** を合成し、これまでに合成した種々の π 成分をスペーサーとする OEP 二量体と比較検討したところ、Anth 9,10-位で架橋した **1** が最も効率良く π 共役系を拡張できることを明らかにしている²。そこで、Anth の架橋位置の違いとその電子物性を系統的に比較検討することを目的として、本研究に着手した。今回は、1,5-位及び 1,8-位に拡張 π 共役系を有する誘導体 **3** 及び **4** の合成と、その π 電子共役拡張効果と渡環効果に関する結果について報告する。



R = 9,10-positions: **1**
 1,4-positions: **2**
 1,5-positions: **3**
 1,8-positions: **4**
 1-position: **5**



【結果と考察】**3** 及び **4** は、OEP エチニル体と対応する Anth ジエチニル体との Eglinton カップリングによって、それぞれ収率 11%, 9% で合成した。**3** の Soret 帯は **2** と同様に、ふた山に分裂するとともに **5** に比べて長波長シフトした。一方で、**4** の Soret 帯はひと山で **5** よりも短波長シフトした (Fig)。また、**3** 及び **4** の Q 帯は、**5** とほぼ同じ吸収波長を示した。**3** の第一酸化電位は 778 mV であり、**2** (790 mV) よりも 12 mV 低電位にシフトした。一方、**4** の第一酸化電位は、これらより一層の低電位 (704 mV) に観測されるとともに、第二酸化電位が **2** とほぼ同じであることが分かった (**2**: 960 mV, **4**: 959 mV)。**4** における第一酸化電位の低電位シフトは、2つの OEP 環対面構造に由来する空間を介したラジカルカチオン種の安定化効果を示唆するものである。本講演では、これら実験結果の詳細について構造物性相関の観点から議論する。

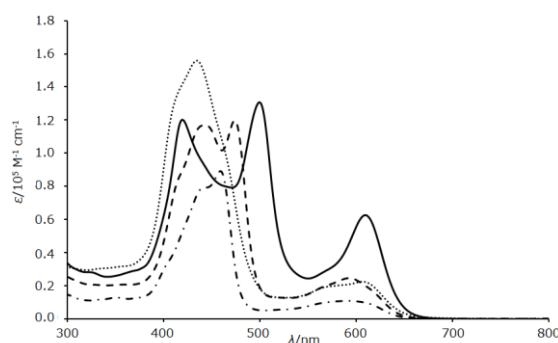


Fig. UV-vis spectra of **2** (—), **3** (---), **4** (···), and **5** (—·) (CHCl₃, 25 °C).

【参考文献】 1) (a) *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2001**, *74*, 889; (b) *Tetrahedron* **2004**, *60*, 6363; (c) *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2007**, *8*, 296. 2) *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, 5164.

Structure-property relationship of the extension effect of π -electronic conjugation system and the transannular effect on the properties of porphyrin dimers carrying an anthracene spacer.

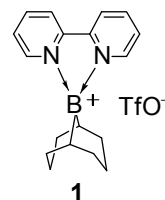
Hideto Kempe¹, Natsuki Kuroda², Miki Ishida², Junro Yoshino², Naoto Hayashi², Hiroyuki Higuchi^{1,2}

¹Graduate School of Innovative Life Science and ²Graduate School of Science and Engineering, University of Toyama, 3190 Gofuku, Toyama, Toyama 930-8555, Japan

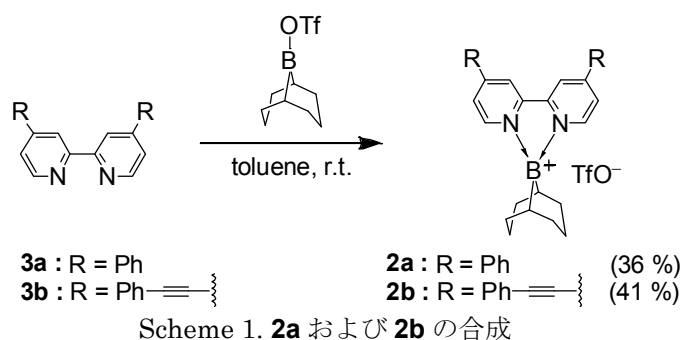
Tel: 076-445-6616, Fax: 076-445-6616, e-mail: higuchi@sci.u-toyama.ac.jp

(富山大理¹・富山大院理工²) ○廣野義人¹, 吉野惇郎², 林直人², 樋口弘行²

【緒言】光応答性化合物は光を分子機能発現の入力として利用できることから近年注目されている。光応答性を実現するための分子骨格としてこれまでに様々な骨格が利用されているが、ホウ素を含有する骨格はごく少数であり、四配位カチオン性ホウ素錯体が光応答挙動を示すことはこれまでに報告されていなかった。一方、最近、我々は錯体 **1** の光応答挙動として固体状態で紫外光を照射すると変色することを発見した。さらに **1** の置換基や対アニオンを変更することで光照射後の固体の発色の色相調整が可能であることを明らかにしている。そこで本研究では、2,2'-ビピリジン型配位子を有する四配位カチオン性ホウ素錯体の光応答挙動に及ぼす配位子の π 共役系拡張の効果を明らかにするために、**1** のビピリジン配位子の 4,4'-位に π 共役系成分が置換した錯体 **2a** および **2b** を合成し、それらの光応答挙動を調べたので報告する。



【結果と考察】化合物 **2a** および **2b** は、窒素雰囲気下、乾燥トルエン中 **3a** および **3b** と 9-BBN トリフラートを反応させることで合成した (Scheme 1)。 **2a** および **2b** の構造は、¹H、¹³C、¹¹B、および ¹⁹F NMR スペクトルおよび質量スペクトルより同定した。減圧下(20 mmHg)で **2a** および **2b** の粉末に紫外光($\lambda = 365$ nm)を照射したところ、**2a** では淡黄色から桃色、**2b** では黄色から橙色へと固体の色が変化した(Table 1)。変色した固体を大気圧の空気に曝したところ、直ちに光照射前の色に再変色した。一方、窒素を用いて大気圧下に戻した場合は光照射後の色が維持された。減圧せず空気中で光照射した場合は、変色が観測できなかった。**1** では空気中でも光照射による変色が観測でき、また光照射を止めた後も数分間以上変色が保持されるのに対して、**2a** および **2b** では酸素の存在により直ちに再変色することから、酸素による再変色過程の反応速度は配位子の π 共役系の拡張の程度に依存する可能性が示唆された。

Table 1. 紫外光による **2a** 及び **2b** の着色

2a		UV (365 nm)	
	淡黄色	← 空気 →	桃色
2b		UV (365 nm)	
	黄色	← 空気 →	橙色

Synthesis and photoresponsive behavior of tetracoordinate cationic boron complexes having a 2,2'-bipyridine ligand substituted by π -conjugated moieties at 4,4'-positions

Yoshito Hirono, Junro Yoshino, Naoto Hayashi, Hiroyuki Higuchi

Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Toyama, 3190 Gofuku, Toyama, Toyama 930-8555, Japan

Tel: 076-445-6618, Fax: 076-445-6549, e-mail: yoshino@sci.u-toyama.ac.jp

F09

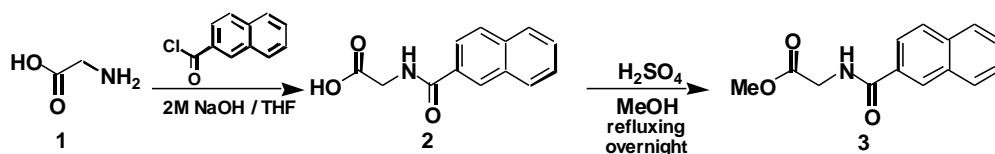
分子内環化を経由する新規エステル交換反応

(1 富山高専, 2 富山県大工, 3 名大物国セ)

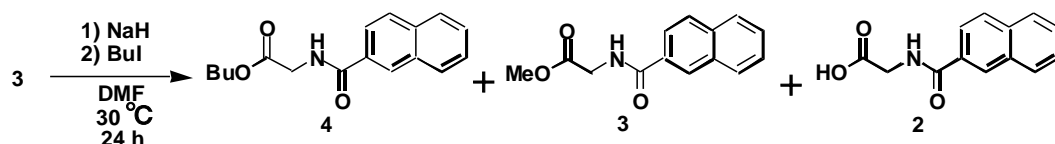
後藤道理¹, 〇田邊真悟¹, 川崎正志², 尾山公一³

【目的】 当研究室では、COX 阻害に基づく抗炎症性グリシン誘導体の開発を目的として *N*-ナフトイルグリシンエチルエステルのアミド窒素上にブチル基の導入を試みた。その手法は、*N*-ナフトイルグリシンエチルエステルに対して水素化ナトリウムを作用させ、つづいてヨードブタンを反応させるというものであった。しかしながら、得られた物質はエステル交換が起こった *N*-ナフトイルグリシンブチルエステル(41%)であり、原料であるエチルエステル(20%)の回収とわずかではあるがカルボン酸体の生成も確認した。現在のところ本タイプのエステル交換反応は報告されていないことから、本研究では、反応メカニズムを仮定しそのメカニズムの正否を検討するとともにエステル交換生成物の収率向上のための条件を検討することを目的とした。反応メカニズム検証のための反応基質は、解析を単純化するために *N*-ナフトイルグリシンメチルエステルに設定した。

【実験および結果】 反応基質 **3** の合成は下記のスキームに従って行った。グリシンとナフトイルクロリドを 2 M 水酸化ナトリウム/THF 混合溶媒中で縮合させ化合物 **2** を収率 65% で得た。**2** をメタノール中、硫酸存在下で加熱還流することにより目的とするメチルエステル体 **3** を収率 85% で得た。



エステル交換反応の条件検討は下記のスキームに従って行った。ここでは反応時間を 24 時間としたものを 1 例として示す。メチルエステル体 **3** (3 mmol) を DMF (10 mL) に溶解し水素化ナトリウム (3.6 mmol) を加え、30 °C で 3 時間攪拌した。続いてヨードブタン (3.6 mmol) を加え 30 °C で 24 時間攪拌後、5% HCl (15 mL) を加え、反応を停止した。その結果、エステル交換体であるブチルエステル体 **4** が収率 45% で得られ、基質 **3** が収率 27% で回収され、カルボン酸体 **2** はわずかに回収されるのみであった。



添加する BuI の比率を変更した反応の **3**、**4** の収率を下表に示す。

entry	BuI(equiv)	DMF	time(h)	3(%)	4(%)
1	1.2	10	24	27	45
2	6	10	24	19	48
3	10	10	24	13	56

ヨードブタンの増加に伴い、**4** の収率が増加し **3** の収率が減少することが分かった。

Novel Transesterification Reaction of *N*-Naphthoylethylglycine Methyl Ester via Intramolecular Cyclization

Michimasa Goto¹, Masato Tanabe¹, Masashi Kawasaki², Kin-ichi Oyama³

¹Department of Applied Chemistry and Chemical Engineering, National Institute of Technology, Toyama College

²Faculty of Engineering, Toyama Prefectural University

³Chemical Instrument Facility, Research Center for Materials Science, Nagoya University

Tel: 076-493-5459, Fax: 076-493-5459, e-mail: goto@nc-toyama.ac.jp

F10

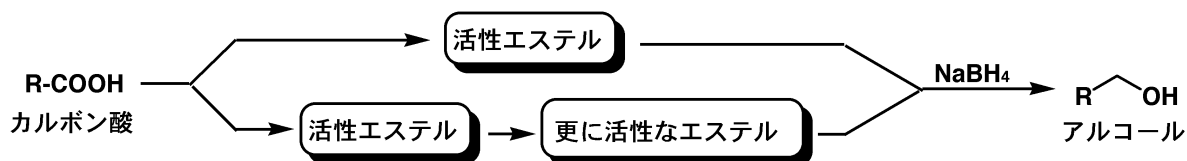
縮合剤で活性化されたカルボン酸の NaBH₄ によるワンポット還元

(1 富山高専, 2 富山県大工, 3 名大物国セ)

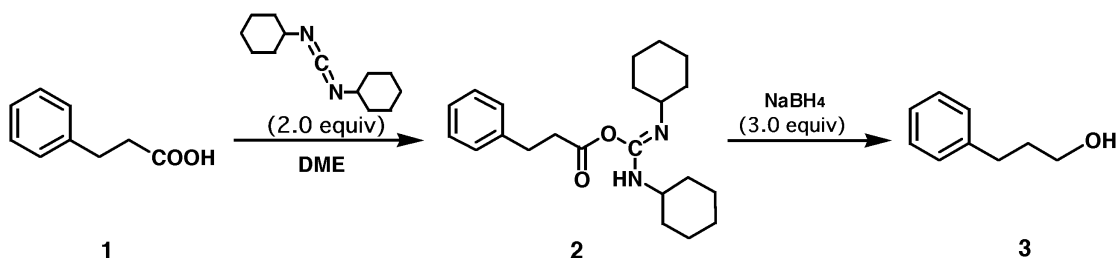
後藤道理¹, ○高木瞭¹, 川崎正志², 尾山公一³

[緒言] カルボニル化合物の還元において、還元後の後処理が簡便かつ反応選択性のある水素化ホウ素ナトリウム還元反応は極めて重要である。しかし水素化ホウ素ナトリウムは水素化リチウムアルミニウムと比べ還元力が弱く、カルボン酸を直接還元することは不可能である。ただし非常に活性なエステルであれば還元が可能である。そこでマイルドな条件下、ワンポットでカルボン酸をアルコールに変換するための条件検討を行った。

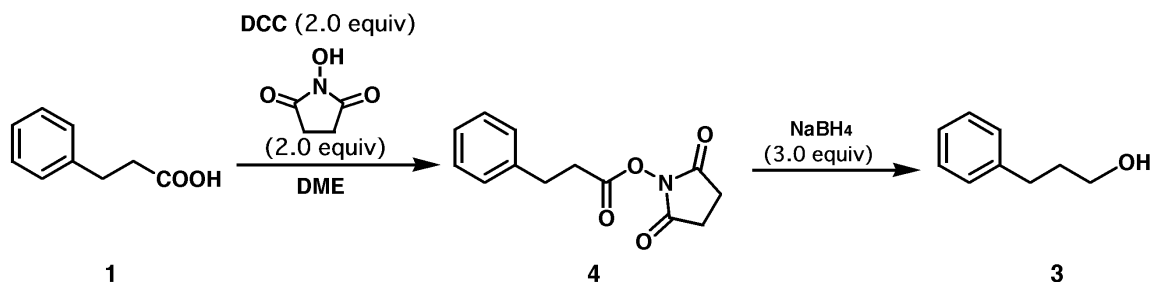
還元反応は基質カルボン酸にペプチド合成に汎用される縮合剤を作用させ活性エステルに、あるいは活性エステルに特殊なアルコールを作用させ更に活性なエステルに変換後、水素化ホウ素ナトリウム還元を行い、目的とするアルコールが得られるか否かを検討することにした。



[実験] 今回は基質に 3-フェニルプロピオン酸(1)を選択し、縮合剤にはジシクロヘキシルカルボジイミド(DCC)を用いた。溶媒には DME を選択し、基質がすべて付加し、活性エステル体 2 となったことを TLC で確認後、氷冷下で NaBH₄ を添加し還元を行った。その結果、アルコール体 3 を収率 34% で得た。



また DCC とともに、更に活性なエステル体 4 へ変換するためのアルコールとして *N*-ヒドロキシコハク酸イミド(HOSu)を用いて、基質 1 がすべて 4 となったことを TLC で確認後、氷冷下で NaBH₄ を添加し還元を行った。その結果、アルコール体 3 を最高収率 78% で得た。



今回は溶媒として DME を用いた例を示したが、その他の溶媒についても検討中である。また、使用する縮合剤についても DCC 以外の試薬でも検討する予定である。

One-pot NaBH₄ Reduction of Activated Carboxylic Acids with Condensation Agent

Michimasa Goto¹, Ryo Takagi¹, Masashi Kawasaki², Kin-ichi Oyama³

¹Department of Applied Chemistry and Chemical Engineering, National Institute of Technology, Toyama College

²Faculty of Engineering, Toyama Prefectural University

³Chemical Instrument Facility, Research Center for Materials Science, Nagoya University

Tel: 076-493-5459, Fax: 076-493-5459, e-mail: goto@nc-toyama.ac.jp

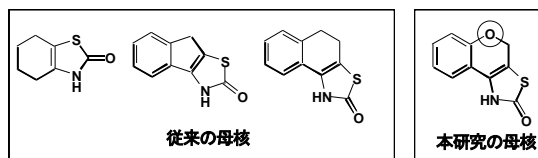
F11

ベンゾオキセノチアゾリン-2-オン誘導体の合成と生物活性

(1 富山高専, 2 富山県大工, 3 名大物国セ)
後藤道理¹, 小坪将輝¹, 川崎正志², 尾山公一³

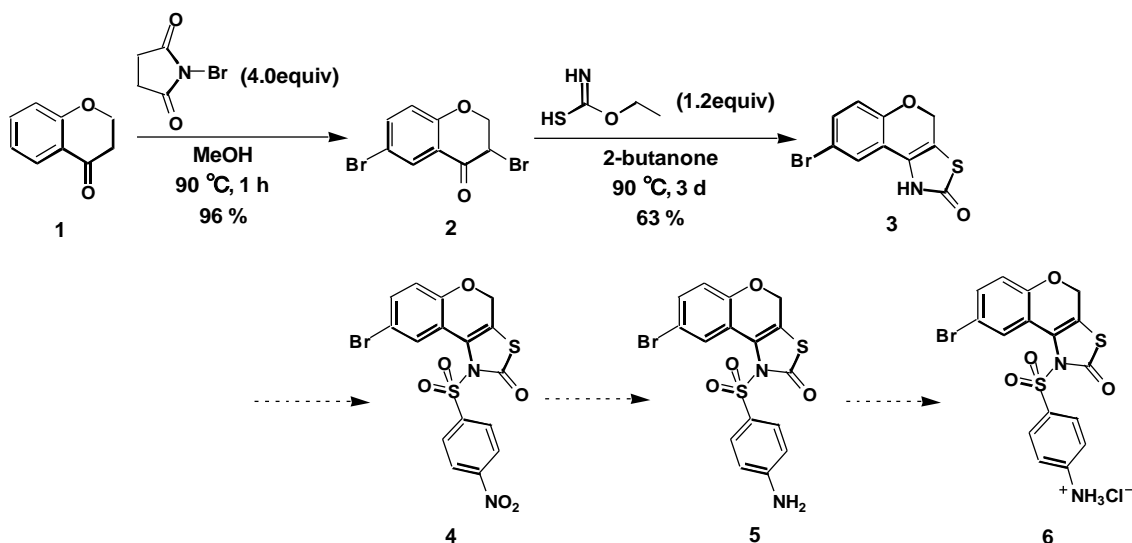
[緒言] 当研究室では塩酸チアラミド(塩基性抗炎症薬)の母核である 2-ベンゾチアゾロンを参考に、それに類似した構造をもつシクロアルケノチアゾリン-2-オン誘導体の合成を行い、それらが生物活性を発現するか否かを検討してきた。これまで合成してきた母核はチアゾリン-2-オン部以外には、ヘテロ原子は存在させていなかった。その理由は、環の数や大きさにより疎水性や平面性の違いによる生物活性への影響を検討するためであった。

今回の研究では、母核中にヘテロ原子を導入することによる生物活性の変化を検討するため、母核に酸素原子を含んだベンゾオキセノチアゾリン-2-オン誘導体の合成を行うことにした。



[方針] 標的化合物の合成は、4-クロマノンを出発物質とし、母核となるベンゾオキセノチアゾリン-2-オンを合成し、続いて母核中のアミド窒素上に種々の側鎖を導入することにした。合成完了化合物は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を行うことにした。

[実験] ベンゾオキセノチアゾリン-2-オン(3)は以下の手順で合成した。4-クロマノン(1)と *N*-ブROMOSクシニミドをメタノール中で加熱することにより、ブROMO化体 2 を収率 96% で得た。2-ブタノン中、2 に別途合成したエチルキサンタミデートを作用させることにより、ベンゾオキセノチアゾリン-2-オン(3) を収率 63% で得た。アミド窒素上への側鎖の導入は、*p*-ニトロベンゼンスルホニル基を導入後、ニトロ基を還元し、続いて塩酸塩化を行い 6 を得る予定である。



合成が完了次第 6 は抗菌活性試験に付する予定である。

Syntheses and Bioactivity of Benzoxenothiazokin-2-one Derivatives

Michimasa Goto¹, Masaki Kotsubo¹, Masashi Kawasaki², Kin-ichi Oyama³

¹Department of Applied Chemistry and Chemical Engineering, National Institute of Technology, Toyama College

²Faculty of Engineering, Toyama Prefectural University

³Chemical Instrument Facility, Research Center for Materials Science, Nagoya University

Tel: 076-493-5459 Fax: 076-493-5459 e-mail: goto@nc-toyama.ac.jp

(金沢大院自然科学) ○林 知宏, 金谷 崇, 川端 健, 山口孝浩, 本田光典

【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、有機薄膜太陽電池や有機 EL 等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、その3位に *n*-ヘキシル基等の置換基を導入すること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持つチオフェン類を合成し、その利用を検討した。

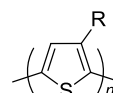


Fig. 1. Substituted polythiophene.

【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、3位にシリル基が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にも対応するチオフェン類が良好な収率で得られた(Entries 3-5)。種々の有機溶媒とパーフルオロヘキサンを用い、**2** の分配係数を求め、フルオラス

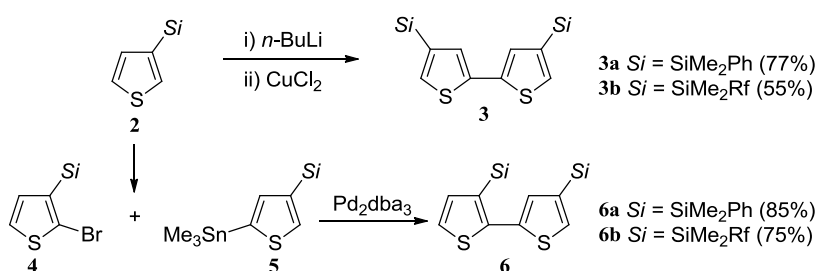
Table 1. Synthesis of 3-silyl substituted thiophenes

Entry	Si	2	Yield ^a (%)
1	SiMe ₂ C ₈ H ₁₇	2a	91
2	SiMe ₂ Ph	2b	84
3	SiMe ₂ Rf ^b	2c	93
4	SiMeRf ₂ ^b	2d	84
5	SiRf ₃ ^b	2e	84

^a Isolated yield. ^b Rf = (CH₂)₂C₆F₁₃.

性を見積もっ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-d** の電解重合により得られたポリチオフェン類は CV 測定の結果、pn 両ドープを示し、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。さらに、得られたポリマーの立体規則性を明らかにするため、3-シリルチオフェン類 **2** の位置選択的な二量化とこれを用いた重合を検討した。**2** を *n*-BuLi で処理してリチオ化した後に CuCl₂ を反応させ、Tail to Tail 型の二量体 **3** を得た。一方、**2** から 2-ブロ

モ-3-シリルチオフェン **4** と 2-トリメチルスタンニル-4-シリルチオフェン **5** を調製し、これらをパラジウム触媒存在下で Stille カップリングさせることにより、Head to Tail 型の二

Scheme 1. Regioselective synthesis of 2,2'-bithiophenes **3** and **4** possessing silyl groups.

量体 **6** を得た(**Scheme 1**)。 **3** および **6** のポリマー化と CV 測定の結果もあわせて報告する。

Synthesis and application of silylthiophenes possessing perfluoroalkyl groups

Tomohiro Hayashi, Takashi Kanatani, Ken Kawabata, Takahiro Yamaguchi, Mitsunori Honda

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) ○松井拓磨, La Ode Kadidae, 宇佐美彬, 本田光典

1. クロロゲン酸 (5-Caffeoylquinic acid: **5-CQA**)は、カフェ酸(**CA**)のカルボキシル基とキナ酸(**QA**)の 5 位水酸基が脱水縮合した構造を持つポリフェノールの一種であり (**Fig. 1**)、**3-CQA**, **4-CQA** 等の位置異性体が存在する。これらはコーヒー生豆中に含まれており、優れた抗酸化活性や血糖上昇の抑制作用を示す化合物であるが、天然物からの抽出量は少なく、化学合成による安定な大量供給が望まれている。本研究ではカフェ酸のビニルエステルを合成し、これと位置選択的に保護したキナ酸とのエステル交換反応を行うことにより、クロロゲン酸及びその異性体の効率的な合成法の開発を検討した。

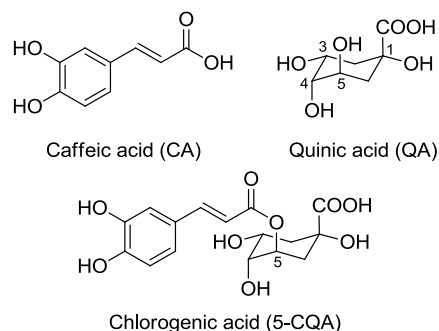
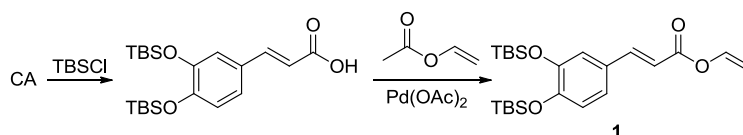


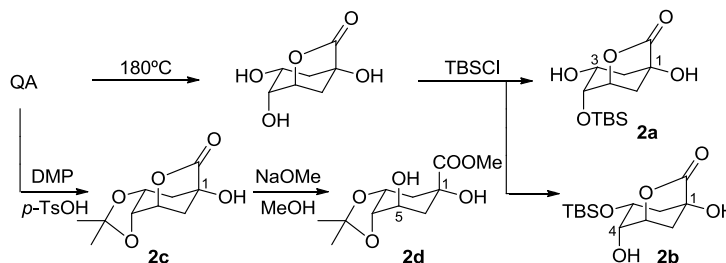
Fig. 1. Chemical structures of CA, QA and 5-CQA.

2, 3. カフェ酸(**CA**)の2つのフェノール性水酸基を TBS 保護したのち、Pd(II)触媒存在下、酢酸ビニルと反応させることにより、カフェ酸ビニルエステル (**1**)を得た (**Scheme 1**)。一方、キナ酸を加熱して得られたラク톤の水酸基を位置選択的に TBS 保護し、1 位と 3 位の水酸基がフリーなアルコール (**2a**)とその位置異性体(**2b**)を得た (**Scheme 2**)。また、キナ酸をラクトン化したアセトニド(**2c**)へ変換した後に、エステル交換して1, 5 位水酸基がフリーなアルコール(**2d**)



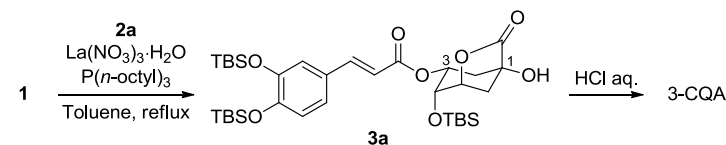
Scheme 1. Preparation of protected vinyl caffeate.

を合成した。硝酸ランタン-ホスホニウム塩複合触媒存在下、**1** と **2a** のエステル交換反応を行ったところ、**2a** の 3 位水酸基が選択的に反応し、対応するエステル(**3a**)が 46%の収率で生成した(**Scheme 3**)。引き続き **3a** を塩酸で処理することにより脱保護が進行し、**3-CQA** が 47%の収率で得られた。**2b~2d** を用い、1-, 4-, および 5-CQA の合成についても検討したので、あわせて報告する。



Scheme 2. Preparation of protected QAs.

を合成した。硝酸ランタン-ホスホニウム塩複合触媒存在下、**1** と **2a** のエステル交換反応を行ったところ、**2a** の 3 位水酸基が選択的に



Scheme 3. Synthesis of 3-CQA.

Synthesis of Chlorogenic Acid and Its Isomers via Transesterification of Vinyl Caffeate

Takuma Matsui, La Ode Kadidae, Akira Usami, Mitsunori Honda

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

F14

電子吸引性スルホニル側鎖を有するフタロシアニンの合成と金属配位特性

(福井高専・環境システム) ○内藤篤哉, 森田裕貴, 松井栄樹

【緒言】

フォトクロミック化合物は、光メモリや光スイッチ、電子ペーパー等に応用されている。しかし、一般的に有機フォトクロミック化合物は耐光性が低く、長時間の繰り返し使用や過酷な環境下での使用には向いていない。また用途によっては光や温度に対する感度も不十分であり、今後の改良が強く望まれている。そこで、本研究ではフォトクロミック化合物の骨格にフタロシアニンを選択し、電子吸引性スルホニル側鎖を置換することで、前述の問題を解決できる新しいフォトクロミック化合物の開発を目的として研究を行った。

【実験】

一般に、ジメチルスルホキシド等の配位子をもつ錯体では、可視光照射により Fig. 1 の様に、硫黄配位から酸素配位へ、酸素配位から硫黄配位へ



Fig. 1 硫黄配位から酸素配位への可逆的な異性化

と可逆的に異性化を起し、フォトクロミック特性を示すことが報告されている[1]。そのため、本研究ではフォトクロミック化合物の骨格として高耐光性、熱安定性を有するフタロシアニンを採用し、その側鎖にスルホニル基を導入した **Pc1** の合成を試みた (Fig. 2)。**Pc1** は外部に金属イオンを配位することが可能であり、側鎖のスルホニル基とも相互作用できる。

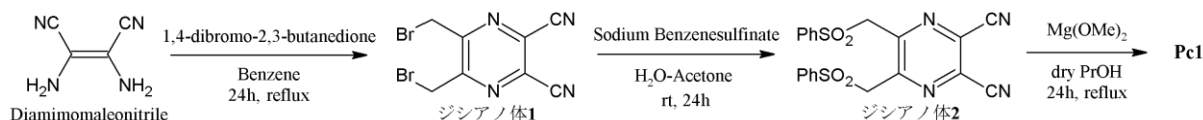


Fig. 2 スルホニル側鎖を有する **Pc1** の合成経路

また、得られた **Pc1** の特性については、紫外可視吸収スペクトル測定、蛍光スペクトル測定等を行ったのち、外部配位サイトへの金属配位能について調査した。

[1] D. A. Lutterman, A. A. Rachford, J. J. Rack, *J. Phys. Lett.*, 2010, **1**, 3371-3375.

【結果】

¹H-NMR、¹³C-NMR 測定の結果からジシアノ体 **1** (収率 90%) の生成を確認し、続いて前駆体となるジシアノ体 **2** (収率 97%) の生成を確認した。そして、ジシアノ体 **2** の閉環反応により得られた **Pc1** (収率 10%) は ¹³C-NMR、紫外可視吸収スペクトル、MALDI-MS 測定の結果からその構造を同定した。現在、**Pc1** のスルホニル側鎖が金属配位にどれだけ影響を及ぼすか確認するため、比較としてスルフィド側鎖を有するフタロシアニン化合物 (**Pc2**) を合成、検討しているので併せて発表する。

Phthalocyanine Compound Having Electron-withdrawing Sulfonyl Side Chains: Synthesis and Optical Properties by Metal Ion Coordinating

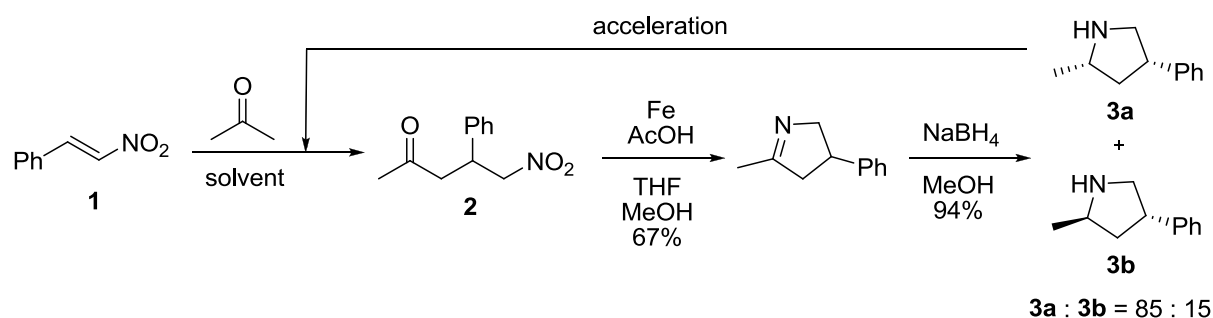
Atsuya Naito, Yuki Morita, Eiki Matsui

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

(福井大工) 上田将宏・○大熊侑香里・岡田紘樹・木村元紀・宮川しのぶ・川崎常臣・徳永雄次

生合成過程では様々な化学反応が進行し、生理作用に必要な物質を産生している。異なる状況下に対応し生物が恒常性を保てる要因は、複数の反応からなる生合成系において生成物（最終物やその中間体）過剰生産を防ぐ反応系（負のフィードバック）を持ち合わせているからである。特に生合成物質が数段階前の反応に関与する反応系は生合成ならではの特徴と考えられる。当研究ではこれに倣う合成反応系の構築を目指す。

ピロリジン誘導体はマイケル反応などの有機反応の触媒として働く。またニトロアルケンとケトンとの反応により得られる Michael 付加体を多段階の還元と分子内イミン形成反応にて、ピロリジン骨格を構築することが可能である。従って、得られたピロリジンが初期の Michael 付加反応の触媒として自身へと至る反応を促すことができるのであれば、上述の生体内の反応系を模したフィードバック型自己複製反応系を有機化学的に構築できる。



Scheme 1.

まず、アセトンとニトロスチレン **1** より得られる Michael 付加体 **2** を得、その後、還元反応に付しピロリジン **3** を合成した (Scheme 1)。主成績体 **3a** を単離し、Michael 反応でのその触媒能を検討した。触媒能検討の手法としては、出発物 **1**、アセトンを種々の溶媒に溶解させ、触媒としてピロリジン **3a**、共触媒として酢酸を用い室温にて 3 日間攪拌し、付加体 **2** の生成率を ¹H-NMR 測定により求めた。検討に用いた溶媒全てにおいて、目的とする Michael 付加体 **2** の生成が確認でき、ピロリジン **3a** が自分自身を合成する反応経路で 2 段階前の反応の触媒として機能することが確認された。

同様に、環状のケトンのシクロペンタノン、シクロヘキサノンについても検討を行い、自己複製能を有する反応系の構築を行った。

Studies on Construction of Self-Replicating System Using Organocatalyst

Masahiro Ueda, Yukari Okuma, Hiroki Okada, Masaki Kimura, Shinobu Miyagawa, Kawasaki Tsuneomi, Yuji Tokunaga

Department of Materials Science and Engineering, University of Fukui, Bunkyo, Fukui, 910-8507, Japan

Tel: 0776-27-8765, Fax: 0776-27-8767, e-mail: tokunaga@matse.u-fukui.ac.jp

(福井大院工) ○木村元紀, 水野拓真, 上田将宏, 宮川しのぶ, 川崎常臣,
徳永雄次

ロタキサンは軸部が環部を貫く特徴的な構造をもった超分子である。これらの構成要素が共有結合を介さずに一分子を形成していることで種々の特徴的な性質が発現する。特に外部刺激を与えることで軸上での環部の位置変化（シャトルリング）を誘起できるため、その緻密な制御が可能なロタキサン（分子シャトル）の合成は分子デバイス開発の基盤となる意義深い研究である。

当研究室はアンモニウム-クラウン型ロタキサンに基づく液性変化応答性分子シャトルを構築してきた (Fig. 1)。その一つは環認識部としてエチレングリコール鎖を軸部に導入した塩基-金属イオン刺激に応答する[2]ロタキサン **1** である。塩基刺激によるアンモニウムの脱プロトン化とエチレングリコール鎖及びクラウン環による金属イオンの包接化が駆動力となり、クラウン環はアミン上からエチレングリコール鎖上へとシャトルリングする。

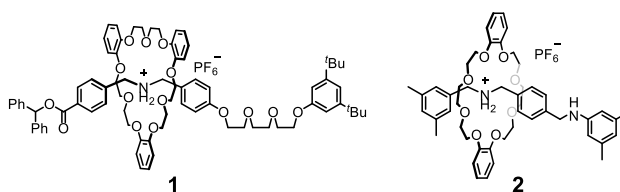


Fig. 1 Previous Work

また、環認識部にアリールアミンを有する[2]ロタキサン **2** では両アミンのクラウン環に対する水素結合能を酸・塩基刺激で変化させることで両アミン間をシャトルリングさせることに成功した。今回我々は、ロタキサン **1** と **2** を組み合わせた[2]ロタキサン **3H₁PF₆** を設計・合成し、これに対して酸・塩基及び塩基-金属イオン刺激を与えた際の ¹H NMR スペクトルを解析することで、ロタキサン **3H₁PF₆** が多刺激に応答する四状態分子シャトルとなることを見出した。

合成した[2]ロタキサンは中性条件で単離し、その構造はジアルキルアンモニウム上にクラウン環が位置したモノアンモニウム塩 **3H₁PF₆** であることが 2D NMR から確認された (Fig. 2 State 2)。これに TfOH を加え酸性とすることで環部の位置が異なる異性体 **3AH₂X₂** と **3aH₂X₂** が 1 : 3 の比で生成した (State 1)。また、Bu₄NOH によって塩基性とすることでアリールアミン上へと選択的にシャトルリングした (State 3)。更に塩基性条件下 NaClO₄ を添加することで、エチレングリコール鎖上で環部が Na イオンを包接した錯体 **3H₀NaX₁** が生成した (State 4)。以上の各状態へと変換可能であることから、本[2]ロタキサン **3H₁PF₆** が酸・塩基及び塩基-金属イオン刺激に応答する四状態分子シャトルとして機能することを明らかとした。

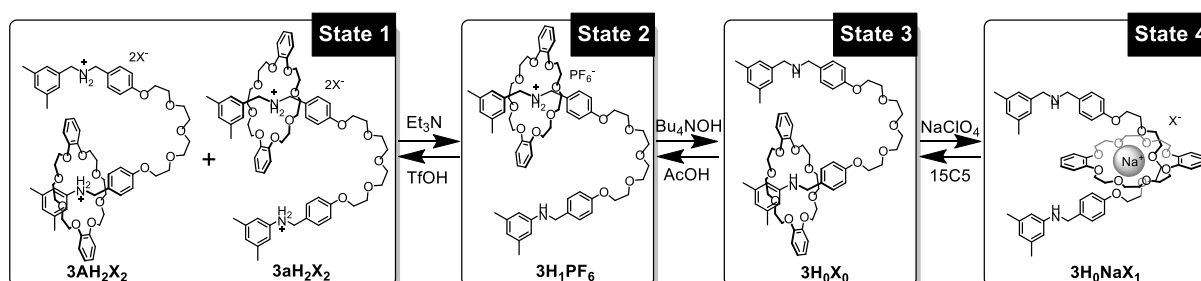


Fig. 2 This Work

Four-State Molecular Shuttle based on a Multi-Stimuli Responsive [2]Rotaxane

Masaki Kimura, Takuma Mizuno, Masahiro Ueda, Shinobu Miyagawa, Tsuneomi Kawasaki, Yuji Tokunaga

Department of Materials Science and Engineering, University of Fukui, Bunkyo 910-8507, Japan

Tel: 0776-27-8765, Fax: 0776-27-8767, e-mail: tokunaga@matse.u-fukui.ac.jp

F17

シクロデキストリンに包接されたフォトメロシアニンを含む色素増感太陽電池

(福井工大院工) ○竹下達哉, 梅田孝男, 原道寛*

【緒言】色素増感太陽電池(DSSC)は無機太陽電池の代替として幅広く研究されている有機系太陽電池の一つであり、意匠性の付与や安価な製造コスト、高効率などの点において注目されている。DSSCの光電変換効率や機能を決定する最も重要な材料である光増感色素は、一般的に酸化チタン(TiO_2)のような酸化物半導体の表面へ化学吸着するためのアンカー基が付与されている。これまで、本研究では TiO_2 上にシクロデキストリン(CD)層を付与した光電極を作製し、包接効果による非カルボキシル化色素化合物を含む DSSC の作製および光電変換特性の向上を報告している¹⁾。この CD 層へ機能性光増感色素を包接させることが可能であれば、アンカー基を付与する合成を行うことなく、DSSC に機能性を付与することができると考えられる。そこで、本研究ではフォトクロミック分子であるスピロピラン誘導体(1,3,3-trimethylindolino- β -naphthopyrylospiran: **SPna**)と CD 層を含む DSSC の作製を検討し、特性評価および光応答性の確認を行った²⁾。

【実験】 TiO_2 電極を Carboxymethyl- β -cyclodextrin sodium salt (**CM- β -CD**)水溶液に 6 h 浸漬後、**SPna**を含むベンゼン溶液に 5 min 浸漬することで光電極を作製した。その後、作製した光電極と白金(Pt)電極を組み合わせ、ヨウ素(I_3^-)電解液を注入することで DSSC を作製した。単色光照射下で DSSC の電流-電圧(I - V)特性を測定し、短絡電流密度(J_{sc})、開放端電圧(V_{oc})、曲線因子(FF)、分光感度特性(IPCE)を算出することで特性評価を行った。

【結果・考察】**SPna**を含むベンゼン溶液に TiO_2 電極および **CM- β -CD**を含む TiO_2 電極を浸漬した直後、 TiO_2 表面は透明色から赤紫色に変化した。その TiO_2 の吸収スペクトルを測定した結果、570 nm に極大波長を有するスペクトルが観測された。これは、ベンゼン溶液中で観測された **SPna**の光異性体であるメロシアニン体(**PMC**)の吸収スペクトルと一致していたことから、 TiO_2 表面への **PMC**の化学吸着または **PMC**と **CM- β -CD**との包接錯体(**PMC/CM- β -CD**)の形成が示唆された(Fig.1)。570 nm 光照射下で得られた **PMC**を含む DSSC の IPCE は 4.1%を示し、**PMC**と **CM- β -CD**を含む DSSC の場合、IPCE は 11.1%に達した。**CM- β -CD**の添加によって暗電流の抑制が観測されたことから、IPCE の向上は TiO_2 表面付近の電子と I_3^- との電荷再結合に起因していることと示唆された。**PMC**の光異性化に伴う光応答性についても合わせて報告する。

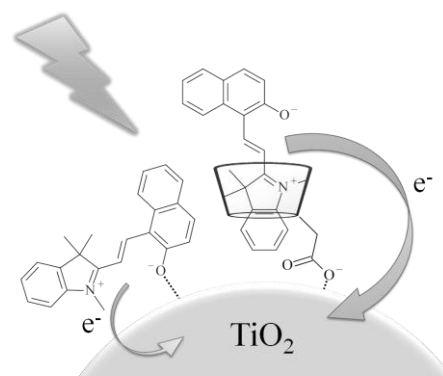


Fig.1 Model of the adsorption of **SPna/CM- β -CD** complex onto TiO_2 .

【参考文献】 1) T. Takeshita, T. Umeda, N. Oonishi and M. Hara, *Int. J. Photoenergy*, **2015**, Article ID786246.

2) T. Takeshita, T. Umeda and M. Hara, *J. Photochem. Photobiol., A*, accepted for publication, **2016**.

Dye-Sensitized Solar Cell containing a Photomerocyanine encapsulated in Cyclodextrin

Tatsuya Takeshita, Takao Umeda, Michihiro Hara

Department of Applied Science and Engineering, Fukui University of Technology, Fukui 910-8505, Japan

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

F18

ポルフィリン誘導体とシクロデキストリンを含む色素増感太陽電池

(福井工大環境情報¹・福井工大院工²) ○宮川佳佑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)は安価な製造コストやクリーンなエネルギー変換デバイスとして知られている。本研究ではこれまで、シクロデキストリン(CD)を含むDSSCの作製を検討し、非カルボキシル化色素化合物の応用および非カルボキシル化色素化合物とCDとの包接錯体による電荷再結合の抑制に起因する光電変換特性の向上を報告している^{1,2}。本研究では、非カルボキシル化色素化合物として、ポルフィリン誘導体(5,10,15,20-tetrakis-(4-aminophenyl)porphyrin (TAPP))を用いたDSSCの作製および光電変換を検討した。

【実験】TiO₂ペーストをドクターブレード法によってFTO導電性ガラス板に塗布し、450°Cで焼成した。焼成後、carboxymethyl-β-cyclodextrin sodium salt (CM-β-CD)水溶液(1.0 × 10⁻² g/mL)に6 h浸漬した。その後、TAPPを飽和させたベンゼン溶液に18 h浸漬することで光電極を作製した。作製した光電極と白金(Pt)電極を組み合わせ、ヨウ素(I₃⁻)電解液を注入することでDSSCを作製した。光源として、キセノンランプ/モノクロメーターを使用し、電流(I)-電圧(V)特性を測定した。短絡電流密度(J_{sc})、開放端電圧(V_{oc})、曲線因子(FF)、分光感度(IPCE)を算出し、光電変換特性の評価を行った。

【結果・考察】TAPPを含むDSSCに430 nm光を照射した結果、J-V特性が観測された。これは、TAPPが光増感色素として機能していることを示している。TAPPのみを含むDSSCとTAPPとCM-β-CDを含むDSSCを比較した結果、IPCEは2.1%から3.1%へ向上した。これは、CM-β-CDにTAPPが包接されることで、TAPPのアグリゲーションを抑制しているためと考えられる。すなわち、TAPPとCM-β-CDとの包接錯体(TAPP/CM-β-CD, Fig.1)の形成が示唆された。また、V_{oc}が0.27 Vから0.43 Vへ向上することが確認された。これは、TiO₂表面に吸着したCM-β-CDによってTiO₂付近の電子とI₃⁻との電荷再結合の抑制に起因していると考えられる。よって、CM-β-CD層を含むDSSCの光電変換特性の向上はTAPP/CM-β-CDの形成に起因していることが示唆された。

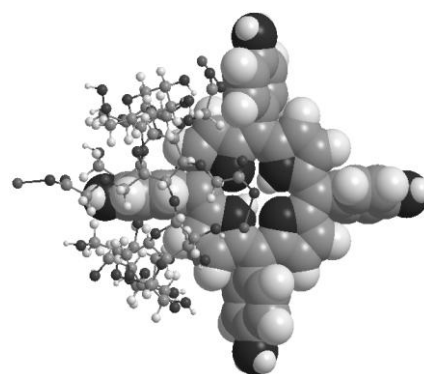


Fig.1 Minimum energy structure of TAPP/CM-β-CD complex as calculated by MM2.

【参考文献】1) T. Takeshita, T. Umeda, N. Oonishi and M. Hara, *Int. J. Photoenergy*, **2015**, Article ID 786246.

2) T. Takeshita, T. Umeda and M. Hara, *J. Photochem. Photobiol., A*, accepted for publication, **2016**.

Dye-Sensitized Solar Cell containing a Porphyrin Derivatives and Cyclodextrin

Keisuke Miyagawa¹, Tatsuya Takeshita², Takao Umeda¹, Michihiro Hara^{1,2}

Department of Environment and Food Science¹, Department of Applied Science and Engineering²,

Fukui University of Technology, Fukui 910-8505, Japan

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

F19

生分解性材料を用いた色素増感太陽電池の作製及び特性評価

(福井工大環境情報¹・福井工大院工²) ○藤澤聖¹, 竹下達哉², 梅田孝男¹, 原道寛^{1,2}

【緒言】化石燃料の使用に伴う二酸化炭素の排出は地球温暖化現象のような環境問題を引き起こす要因の一つであり、太陽光発電のような再生可能エネルギーの利用はこれら問題の解決策の一つとして積極的に研究が行われている。特に色素増感太陽電池(DSSC)は安価な製造コストや高い光電変換効率(η)などの優れた点から注目を集めている。これまで、本研究室ではバイオマス材料である農業用シート(ビオマルチ)を用いた DSSC を作製し、約 1.4%の η を報告している¹⁾。本研究では環境負荷の低減と応用分野開拓を目的として、生分解性材料を含む DSSC 作製および特性評価を検討した。具体的には、生分解性材料を含む白金 (Pt) 電極を作製し、DSSC の光電変換特性の評価を行った。

【実験】Pt 電極に用いる生分解性材料としてトウモロコシ由来のバイオポリ乳酸を含むクリアファイル(L 社)および石油由来の生分解性農業用マルチフィルム(M 社)を使用した。エポキシ樹脂接着剤を用いて各生分解性材料をスライドガラスに接着後、QUICK COATER(ULVAC SINKU KIMO,VPS-020)を用いて作製した電極基板上に Pt をスパッタリングした。FTO ガラス基板に TiO₂ ペーストをドクターブレード法によって塗布し、TiO₂ ペーストを自然乾燥させた後、450 °C で 30 min 焼成した。温度上昇時間は 20 min とした。その後、N3 溶液(3.0×10⁻⁴ M、室温、エタノール溶媒)に 24 h 浸漬し、光電極を作製した。作製した Pt 電極と光電極を組み合わせ、ヨウ素電解液を注入することで DSSC を作製し、疑似太陽光照射下での特性評価を行った。

【結果・考察】各生分解性材料を用いて作製した電極基板上に Pt をスパッタリングした結果、Pt に由来する光沢が確認された(Fig. 1)。また、AM1.5 (100 mW cm⁻²)照射下で各生分解性材料を含む DSSC の光電変換を観測することができ、それぞれ約 2%の η を得ることができた。生分解性材料を用いることにより、従来のガラス基板のみで作製された DSSC よりも環境負荷の小さい DSSC を作製できることが示唆された。また、生分解性材料の Pt 電極を含むフレキシブル DSSC の作製についても報告する。

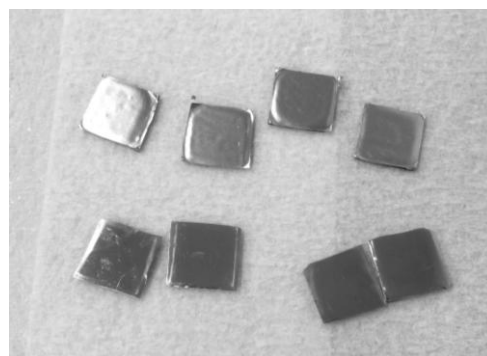


Fig.1 Photograph of Pt counter electrode containing a biodegradability materials

【参考文献】 1) T. Takeshita, M. Tsukamoto, T. Umeda, M. Hara, *Memoirs of Fukui Univ. of Tech.*, **2016**, *46*, 188-195.

Fabrication and Characterization of a Dye-Sensitized Solar Cell containing a biodegradability materials

Satoru Fujisawa¹, Tatsuya Takeshita², Takao Umeda¹, Michihiro Hara^{1,2}

Department of Environment and Food Science¹, Department of Applied Science and Engineering²,

Fukui University of Technology, Fukui 910-8505, Japan

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

(福井工大環境情報¹・福井工大院工²)○長利拓磨¹, 箕崎知香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)は二酸化チタン(TiO₂)に吸着した光増感色素の光励起によって駆動する素子である。光増感色素は TiO₂ の水酸基と結合するためにカルボキシ基などの置換基が必要である。我々はこれまでの研究で、TiO₂ にカルボキシル化シクロデキストリン(CM-β-CD)を吸着させた光電極を作製し、包接効果によって非カルボキシル基色素化合物を含む DSSC の性能が向上することを報告している^{1,2}。本研究では色素化合物の選択性の向上を目的として、シクロデキストリン(CD)の空孔サイズや置換基の差異について検討した。

【実験】TiO₂をFTO導電性ガラス板に塗布し、450°Cで焼成した。その後、各種CD水溶液(7 mM)に9 h浸漬させた。次に、Tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium(II)dichloride hexahydrate (Ru-dye)を含むエタノール溶液(30 mM)に18 h浸漬することで光電極を作製した。酸化還元対としてヨウ化物イオン(I₃⁻)を使用した。光電変換の測定は、モノクロメーターを組み合わせた光源装置による単色光照射下で行われた。電流(I)-電圧(V)曲線より、短絡電流密度(J_{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】Ru-dyeを含むDSSCおよびγ-CD層とRu-dyeを含むDSSCに450 nm光を照射後、I-V曲線が観測された。二つの素子性能を比較した結果、γ-CDの添加における効果としてV_{oc}(0.44 V→0.51 V)、FF(0.49→0.60)、IPCE(5.5%→7.8%)の向上が観測された。4-tert-butylpyridine (TBP)の添加によるTiO₂表面の電子(e⁻)とI₃⁻との電荷再結合の抑制に伴う光電変換効率の向上が報告されていることから³、

TBPと同様に、TiO₂上へのγ-CDの吸着はe⁻とI₃⁻の電荷再結合を抑制していると示唆された。また、IPCEの向上はRu-dyeがγ-CDに包接されることで(Fig. 1)、TiO₂表面上のRu-dyeの色素量が増大しているためと示唆された。α-CD、β-CD、6-O-α-D-グルコシル-β-CD(m-β-CD)、CM-β-CDを含むDSSCの作製およびCDの内径の大きさや置換基の効果についても報告する。

【参考文献】1) T. Takeshita, T. Umeda, N. Oonishi and M. Hara, *Int. J. Photoenergy*, **2015**, Article ID 786246. 2) T. Takeshita, T. Umeda and M. Hara, *J. Photochem. Photobiol., A*, accepted for publication, **2016**. 3) J.-Y. Kim *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **2012**, *116*, 22759-22766.

Fabrication and Characterization of a Dye-Sensitized Solar Cell containing a Noncarboxylated Dye Compound and Cyclodextrins Layer

Takuma Osari¹, Chika Minosaki¹, Tatsuya Takeshita², Takao Umeda¹ and Michihiro Hara^{1,2}

Department of Environment and Food Science¹, Department of Applied Science and Engineering²,

Fukui University of Technology, Fukui 910-8505, Japan

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

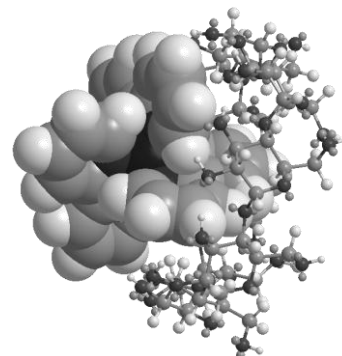


Fig.1 Molecular structure of Ru-dye (space filling) and γ-CD (ball and stick) complex calculated by MM2.

(福井工大環境情報¹・福井工大院工²)○小西健哉¹, 高橋由佳¹, 竹下達哉², 梅田孝男¹, 原道寛^{1,2}

【緒言】有機エレクトロルミネッセンス(OEL)素子は、面発光、高画質、高速応答性などを特徴としており、次世代フラットパネルディスプレイなどに利用されている。一般的にはガラスを基板とした OEL 素子が製作されているが、軽量化やフレキシブル化などを考慮したプラスチックフィルム型 OEL 素子の作製も行われおり、実用化に向けた研究も行われている。これまで、我々は正孔輸送材料である 4,4',4''-tris[2-naphthyl(phenyl)amino]triphenylamine (**2T-NATA**)と各電子輸送発光材料とのエキサイプレックス発光を報告している¹⁾。しかし、基板材料に関する検討は本研究室で行われていない。そこで、本研究ではフレキシブル型 OEL 素子を目指して、polyethylene naphthalate (PEN)フィルムを基板とする OEL 素子の作製と評価を検討した。

【実験】プラスチックボックス内に Mg と HCl を加え H₂ を発生させ、マスキングした ITO ガラスおよび ITO-PEN フィルムの基板表面にエッチングを行った。真空蒸着装置の上部にエッチング済みの ITO ガラスまたは ITO-PEN フィルムを設置した後、各ポート部分に正孔輸送材料 **2T-NATA**、電子輸送材料(tris(8-hydroxyquinolinato)aluminium: **Alq₃**)、LiF、Al を設置し、有機物(**2T-NATA** および **Alq₃**)、LiF、Al の蒸着量を真空度 2.0×10⁻⁶ Torr 以下の条件下でそれぞれ 50 nm、0.1 nm、150 nm となるように蒸着を行った。作製した OEL 素子の蛍光スペクトルは蛍光分光光度計(Perkin Elmer, LS55)を用いて測定した。直流電圧電流モニター(Advantest 社製、B-74-1266)、輝度計(コニカミノルタ社製、LS-100)を用いて、輝度(L)-印加電圧(V)-電流(I)曲線を観測し、作製した OEL 素子を実験した。

【結果・考察】ガラスベース OEL 素子に 12 V の電圧を印加した結果、緑色デバイス発光が確認され、この時の輝度は 19020 cd m⁻² と得られた。また、蛍光極大波長は約 520 nm に観測された。粉末の **Alq₃** の蛍光極大波長は 505 nm に観測されたことから、OEL 素子を印加した際に得られた発光は **Alq₃** からの発光であることが確認された。同様に、フィルムベース OEL 素子に電圧を印加した結果、緑色デバイス発光が確認された。また、このデバイス発光は湾曲した状態でも確認された(Fig. 1)。このことから、フレキシブル OEL 素子として機能することが示唆された。フィルムベース OEL 素子の最大輝度値およびその時の印加電圧はそれぞれ、4408 cd m⁻²、16 V であった。ITO-PEN フィルムを基板として用いた場合、輝度値は ITO ガラスと比較して約 1/5 に減少した。これは、ITO-PEN フィルムの耐熱温度が 150°C であるため、電圧印加時の熱によって発光面が劣化し、輝度が低下したためと示唆された。



Fig.1 Photograph of OEL containing a **2T-NATA** and **Alq₃**.

【参考文献】 1) M. Hara *et al.*, *Memoirs of Fukui University of Technology*, **2010**, *40*, 311-319.

Fabrication and Characterization of a Film Base Organic Electroluminescence Device

Kenya Konishi¹, Yuka Takahashi¹, Tatsuya Takeshita², Takao Umeda¹, Michihiro Hara^{1,2}

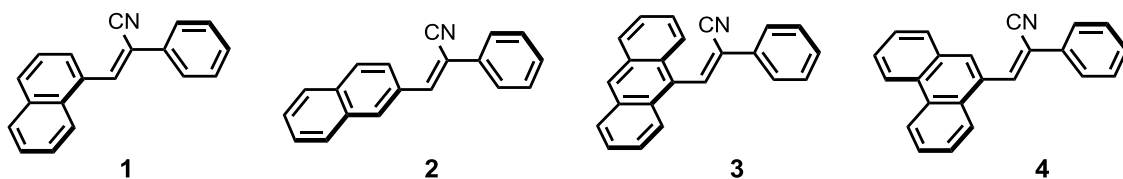
Department of Environment and Food Science¹, Department of Applied Science and Engineering²,

Fukui University of Technology, Fukui 910-8505, Japan

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

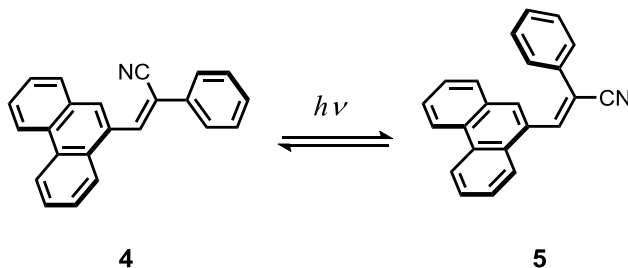
(福井工大環境情報) ○加藤 祐希・蔵田 浩之

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。最近当研究室において**1-3**が合成され、比較的強い固体発光性を示すことが明らかにされた。また、X線結晶構造解析より、*J*-会合と呼ばれる、固体発光発現に必要とされている結晶構造を有していることもわかった。今回、新たなベンゾ縮環シアノスチルベン誘導体として、フェナンスレン骨格を有するシアノスチルベン誘導体**4**を合成し、その構造、固体発光特性を調べた。



化合物**4**はエタノール中、ナトリウムメトキシド存在下で9-フェナンスリル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、無色結晶として高収率で得られた。中央二重結合における2つのアリアル基の配置がトランス配置であることを¹H-NMRの差NOEスペクトルより確認した。発光性については**1-3**と同様、**4**の溶液に365 nm照射しても発光は見られなかったが、結晶に照射すると青白色の強い発光が観測され、AIEを示した。

化合物**4**の溶液に紫外光(254 nm)を照射したところ、*E-Z*異性化反応が進行し、光定常状態ではその生成比は1:1となった。*E*-体**5**を単離したのち、結晶に365 nmの光照射を行ったところ、*Z*-体**4**のような固体発光性は示さず、結晶が赤く変色するという現象が観測された。この赤色は照射を止めると速やかに退色し、もとの無色結晶に戻った。この現象が何に起因しているについて現在考察中である。



Synthesis, Structure and Properties of Cyanostilbene Derivatives having Phenanthrene Skeleton

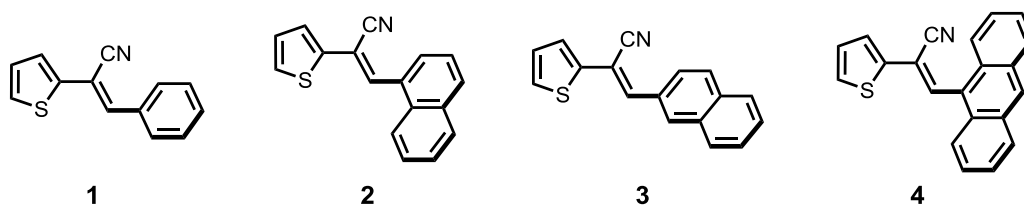
Yuki Katoh, Hiroyuki Kurata

Department of Environmental and Food Science, Faculty of Environmental and Biological Science, Fukui University of Technology, Gakuen 3-6-1, Fukui 911-8505, Japan

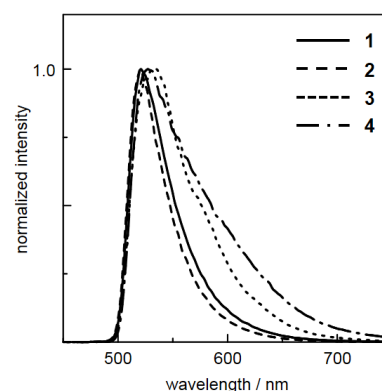
e-mail: kurata@fukui-ut.ac.jp

(福井工大環境情報) ○富岡 瑞穂・林 拓馬・蔵田 浩之

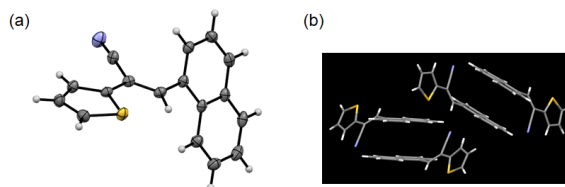
有機分子が溶液状態では発光せず、固体状態でのみ発光する現象は凝集誘起発光 (AIE) と呼ばれ、次世代の発光性有機固体の開発において重要な設計指針の一つである。AIE を示す化合物の基本構造にシアノスチルベン構造がよく知られているが、最近当研究室ではナフタレン、アントラセンなどの縮環 π 電子系を有するシアノスチルベン誘導体の系統的な合成を通して、ベンゾ縮環が固体発光にもたらす効果について研究している。今回、チオフェン環を有するシアノスチルベン誘導体 **1-4** を合成し、その構造ならびに基礎的物性を調べた。ベンゼン環からチオフェン環に変わることによって、分子の電子構造の変化による発光特性の違いや、結晶中における分子間相互作用の変化に興味を持たれる。



化合物 **1-4** は 2-チエニルアセトニトリルとアリールアルデヒドとの脱水縮合反応で合成され、**1-3** は無色、**4** は黄色の結晶として得られた。365 nm の光照射によりいずれも固体発光性を示した。図 1 に **1-4** の固体発光スペクトルを示す。いずれも 540 nm 付近に発光極大を有し、**2, 3** については相当するフェニル体よりも 100 nm 近い長波長シフトが見られた。一方吸収スペクトルにおける長波長シフトは 30 nm 程度しか観測されていないことから、この結果はシアノスチルベン誘導体がチオフェン環の導入により大きなストークスシフトを獲得していることを示している。

Fig. 1. Solid-State Emission Spectra of **1-4**

化合物 **2** について X 線結晶構造解析より結晶構造を明らかにした (図 2)。チオフェン環とナフタレン環との二面角は 62.9° であり、大きくねじれていることがわかった。また結晶中においては、 π - π スタッキングと CH- π ならびに CH-N 相互作用が随所に観測された。

Fig. 2. X-ray structure of **2** (a) ORTEP drawing; (b) crystal packing.

Synthesis, Structure, and Properties of Cyanostilbene Derivatives Having Thiophene Rings

Mizuho Tomioka, Takuma Hayashi, 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

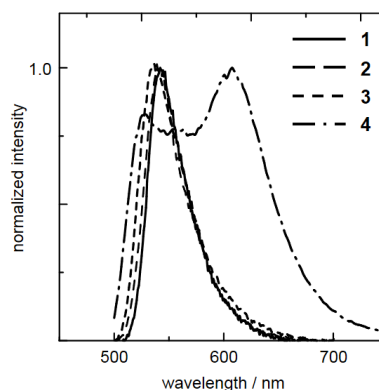
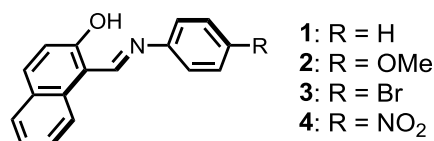
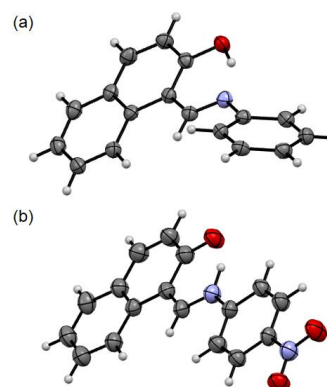
e-mail: kurata@fukui-ut.ac.jp

(福井工大環境情報) ○島田 健・竹内 義裕・田中 大智・蔵田 浩之

近年、固体状態で発光する有機化合物が有機材料科学ならびに有機ルミネッセンス化学の観点から注目を集めている。有機分子を固体状態で発光させるための設計指針の一つとして、ストークスシフトの拡大がある。すなわち、吸収と発光のエネルギー差（ストークスシフト）を大きくして吸収スペクトルと発光スペクトルの重なりを小さくし、発光失活につながる分子間のエネルギー移動を少なくしようという考えである。サリチリデンアニリン誘導体にはケト-エノール互変異性に基づく励起状態分子内プロトン移動(ESIPT)による大きなストークスシフトを示すことが知られており、固体発光性を示す有機分子の基本骨格として有望である。今回、ベンゾ縮環体 **1-4** を合成し、固体発光性を中心とした諸物性を調べた。

化合物 **1-4** はいずれも 2-ヒドロキシナフトアルデヒドと相当するアニリン誘導体から収率良く合成され、**1, 2** は黄色結晶、**3** は黄橙色結晶、**4** は赤橙色結晶として得られた。365 nm の照射による固体発光性を調べたところ、**1** において、結晶多形による固体発光性の変化が観測された。メタノールから再結晶した **1** は固体発光を示すが、ジクロロメタン-ヘキサンから再結晶したものには発光が見られなかった。しかしながらその結晶にメタノールを滴下すると、強い発光を示すようになる。現在、その詳細を調べている。図 1 に **1-4** の固体発光スペクトルを示す。**4** において 2 つのピークが観測され、**1-3** とは異なる構造からの発光が示唆される。

X 線結晶構造解析より **1** および **4** の結晶構造を明らかにした。**1** はナフタレン環とベンゼン環が約 40° の二面角をなしてねじれているのに対し、**4** はほぼ平面構造をとっている。また、ナフトール部の C-O 結合長は **1** が 1.34 Å、**4** が 1.28 Å であり、結晶中においては、**1** はエノール型、**4** はケト型構造をとっていることを示している。

Fig. 1. Solid-State Emission Spectra of **1-4**Fig. 2. X-ray structures of (a) **1** and (b) **4**

Synthesis, and Solid-State Photoluminescence of Benzannulated Salicylideneaniline Derivatives

Ken Shimada, Yoshihiro Takeuchi, Daichi Tanaka, 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

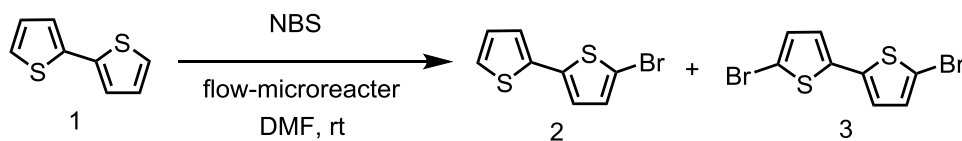
e-mail: kurata@fukui-ut.ac.jp

(福井工大環境情報) ○佐藤 友希・定塚 尚子・三田村 澗樹・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、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、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。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ことができれば、有機合成化学の進歩に寄与する。

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とは、シリンジポンプを用いて入口から原料が導入され、流路の中で反応が起こり、出口から生成物が出ていく、マイクロメートルオーダーサイズの反応器を用いたフロー型の反応装置である。特徴としては①温度制御が効率よく行える、②効率的な混合が行える、③反応時間の制御が容易である、などが挙げられる。このような特徴から、フローマイクロリアクターを用いた反応（フロー反応）は従来のフラスコを用いた反応（フラスコ反応）では実現できないような高収率、高選択的な有機反応を可能にするポテンシャルを秘めている。

我々は、分子内に複数のチオフェン環を有する分子の選択的モノブロモ化反応に着目し、2,2'-ビチオフェン (**1**) をモデル分子として、フロー反応により一方のチオフェン環のみを選択的にブロモ化する反応条件を見出すことを目的とした (Scheme 1)。昨年の研究より、(1) 反応温度の上昇はモノブロモ体 (**2**) の収率向上には効果がないこと、(2) NBS の当量を少し減らすことはモノブロモ体の収率向上に効果的であること、(3) 流速を上げることによってジブロモ体 (**3**) の副生を抑制できることがわかったり。本研究では、ジブロモ体の副生をゼロにすることを目標とした。また、フラスコ反応を行い、フロー反応を用いる有用性を確認した。本発表では、NBS の当量を減らし、流速を上げる等を検討した結果ならびに、フラスコ反応の生成比をフロー反応と比較した結果について報告する。



Scheme 1

- 1) 市川幸歩・鷺見篤徳・重田真希・中山いづみ・蔵田浩之 平成 27 年度北陸地区講演会と研究発表会要旨集 F-19

Mono-Bromination of 2,2'-Bithiophene Using Flow-Microreactor

Yuki Sato, Naoko Jozuka, Miona Mitamura, 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

(富山大院理工) ○八十島亘宏, 源明誠, 石山達也

示差走査熱量計(Differential scanning calorimetry, DSC)は物質の相転移現象や発熱・吸熱反応を検知する装置として広く用いられている。DSC を用いて固体高分子である poly(2-methoxyethyl acrylate)(PMEA)中に存在する水の昇温過程での状態変化に基づく熱流束を測定すると、0°C以下の温度で発熱ピークが観測され、水が結晶形成(再結晶化または低温結晶化)することが知られている^[1]。しかしながら具体的な結晶化メカニズムは明示されていなかった。そこで本研究では低温結晶化のメカニズムとして水分子の拡散運動の変化に注目した。今回、分子動力学(MD)シミュレーションを用いて拡散運動の指標である拡散係数の計算を行い、仮説の妥当性を議論する。また、結晶化メカニズムをより詳細に議論するために各温度での水素結合数の推移を計算し、高分子のどの官能基と相互作用している水分子が低温結晶化に関与しているかを明らかにする。

各 MD シミュレーションセル中に 77 units の PMEA、poly(tetrahydrofurfuryl acrylate) (PTHFA)、poly(methyl acrylate) (PMA)、および poly(methyl methacrylate) (PMMA)をそれぞれ 8 分子配置し、実験結果の含水率と同一になるように水分子をランダムに配置した。得られた初期構造の平衡化を行ったのち、PMEA では 100 K から 300 K、PTHFA および PMA では 100 K から 400 K、PMMA では 100 K から 500 K までの範囲で 20 K 毎に温度制御して MD 計算を行った。得られたデータからガラス転移温度と拡散係数、さらに水素結合数の計算を行った。

各温度における拡散係数を Arrhenius プロットで表したものを Figure 1 に示した。Figure 1 から、拡散係数がある温度(T_D^{MD})で転移することが明らかになった。さらに MD 計算によって求めたガラス転移温度(T_g^{MD})との比較により、 T_g^{MD} と T_D^{MD} に正の相関が見られた。実験におけるガラス転移温度 T_g と低温結晶化温度 T_{rc} には相関があることが確認されているため^[2]、 T_{rc} と T_D^{MD} にも一定の相関があると結論付けることができる。また、水素結合数の計算においては、 T_D^{MD} 以上の温度で高分子(エーテル基およびカルボニル基)と直接水素結合する水分子の割合が減少する一方、水分子同士で水素結合する割合が上昇することが分かった。これらの結果から、低温結晶化は、高分子の親水基に束縛されていた水分子が T_D^{MD} 以上の温度で結合を切断して拡散しはじめ、それらの水分子が寄り集まって結晶化することで説明される。

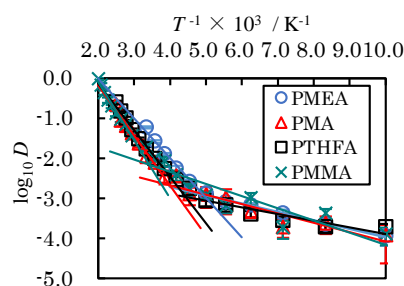


Fig. 1 The calculated diffusion coefficient of water in the solid polymer.

References

- [1] M. Tanaka et al., *Biomacromolecules*, **2002**, 3, 36.
[2] M. Gemmei-Ide.; H. Kitano. *J. Phys. Chem. B*, **2008**, 112, 12863

Molecular simulation on recrystallization mechanism of water in solid polymer

Nobuhiro Yasoshima, Makoto Gemmei-Ide, Tatsuya Ishiyama

Grad. Sch. of Sci. & Eng., University of Toyama, Toyama 930-8555, Japan

Tel: 076-445-6854, e-mail: m1671419@ems.u-toyama.ac.jp

○ Ei Mon Aung, Takatsugu Endo, Shunsuke Fujii,
Mitsugu Kimizu, Kazuaki Ninomiya, Kenji Takahashi

Some ionic liquids (ILs) have a high ability to deconstruct recalcitrant structure of cellulose (i.e., cellulose pretreatment), and increase subsequent hydrolysis efficiency. However, a major problem on using ILs for cellulose pretreatment is its relatively high cost when comparing conventional solvents. There is a little information on the effect of amount of ILs on a pretreatment (the deconstruction process) process and their impact on the subsequent hydrolysis. In this research, an effect of amount of ionic liquids used in the pretreatment process on hydrolysis efficiency was investigated.

A cellulose was dissolved in a various amount of 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate (EmimOAc) at room temperature, followed by regeneration in water and subsequently hydrolyzed by 0.5 M sulfuric acid. After the hydrolysis, the produced glucose yield was analyzed by an HPLC.

Figure 1 shows a time course of glucose yield after the acid hydrolysis, and also shown is hydrolysis reaction rates. The acid hydrolysis of the regenerated cellulose was described using the homogeneous first order reaction as described by the following reaction scheme. The values k_1 and k_2 are the first order rate constants for cellulose and glucose hydrolysis by acid, respectively.

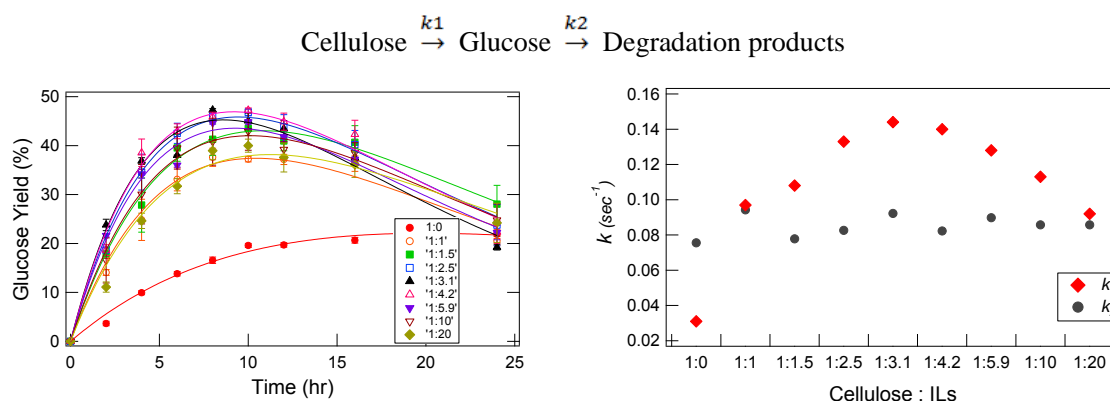


Figure 1. Time course of glucose yield of acid hydrolysis (left) and reaction rate of acid hydrolysis (right)

It was found that the initial acid hydrolysis reaction rates of pretreated cellulose were clearly higher in the amount of cellulose : EmimOAc = 1 : 3.1 and 1 : 4.2 than that in the amount of cellulose : EmimOAc = 1 : 20, the latter of which has been used conventionally.

Efficient Pretreatment Process of Cellulose with Small Amount of Ionic Liquid

Ei Mon Aung, Takatsugu Endo, Shunsuke Fujii, Mitsugu Kimizu, Kazuaki Ninomiya, Kenji Takahashi
Faculty of Natural System, Institute of Science and Engineering, Kanazawa University, Kanazawa,
920-1192, Japan. Tel: 076-234-4828, Fax: 076-234-4829, e-mail : eimonaung@stu.kanazawa-u.ac.jp

(Kanazawa University) ○ Heri Satria, Kosuke Kuroda, Kiyoehei Miyamura, Kazuaki Ninomiya, Kenji Takahashi

Ionic liquids (ILs) are liquid salts at room temperature which can dissolve cellulose efficiently. However ILs are toxic to microorganisms and therefore it inhibits ethanol fermentation from biomass. We have developed a new type of ionic liquid; a carboxylic acid-type liquid zwitterion ($\text{OE}_2\text{imC}_3\text{C}$), which satisfy both low toxicity and dissolution of cellulose. The characteristics allow a one-pot conversion process of biomass into ethanol via pretreatment, hydrolysis, and fermentation. However, the $\text{OE}_2\text{imC}_3\text{C}$ has a problem: high viscosity. In this study, a co-solvent, dimethyl sulfoxide (DMSO), was added to decrease the viscosity.

Pure $\text{OE}_2\text{imC}_3\text{C}$ dissolved cellulose at 100 °C (Figure 1). However, after dissolving 6% of cellulose, the solution could not be stirred anymore due to its high viscosity. Consequently, we could not confirm whether over 6 wt% of cellulose can be dissolved or not. Here, DMSO enhanced the dissolution of cellulose: $\text{OE}_2\text{imC}_3\text{C}$ with 40 wt% of DMSO can dissolve cellulose up to 14 wt%. Dissolution ability of $\text{OE}_2\text{imC}_3\text{C}$ /DMSO mixtures decreased when over 40 wt% of DMSO was added.

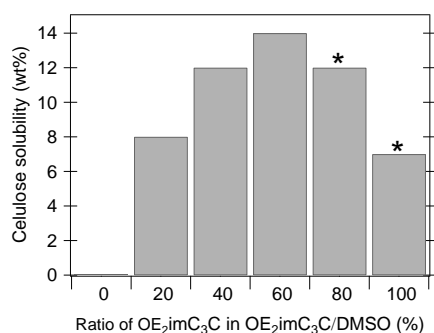


Figure 1. Dissolution of cellulose in mixture of $\text{OE}_2\text{imC}_3\text{C}$ /DMSO (%) at 100°C. *cellulose solubility cannot be confirmed clearly due to high viscosity.

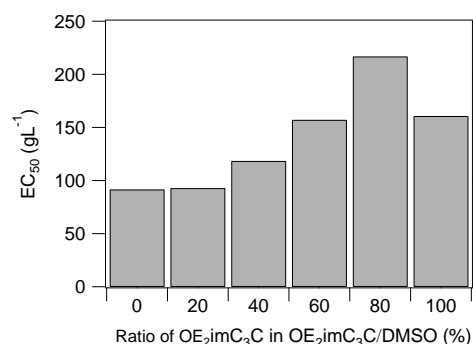


Figure 2. EC_{50} of $\text{OE}_2\text{imC}_3\text{C}$ /DMSO mixtures to *E.coli*.

Toxicity of $\text{OE}_2\text{imC}_3\text{C}$ /DMSO to *E. coli* was investigated with EC_{50} (Figure 2). High EC_{50} indicates low toxicity. In spite that DMSO is known as a low toxic organic solvent, toxicity of $\text{OE}_2\text{imC}_3\text{C}$ was lower than DMSO. Therefore addition of DMSO is expected to cause decrease of EC_{50} . However, 20 wt% of DMSO increased EC_{50} of the mixture, compared to pure $\text{OE}_2\text{imC}_3\text{C}$.

Carboxylate type zwitterion with DMSO co-solvent for one-pot ethanol fermentation from plant biomass

Heri Satria, Kosuke Kuroda, Kiyoehei Miyamura, Kazuaki Ninomiya, Kenji Takahashi

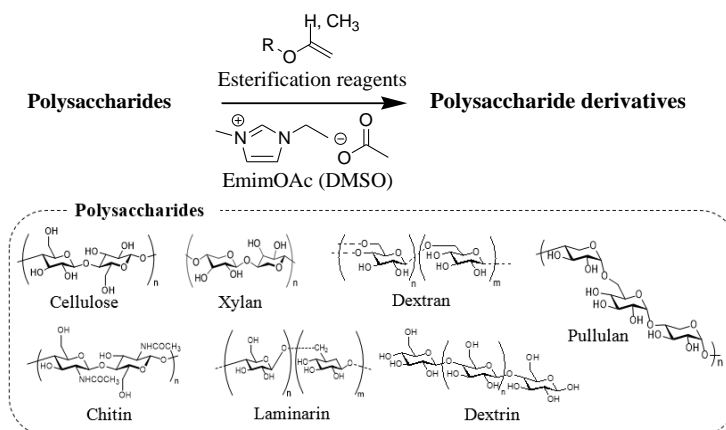
Faculty of Natural System, Institute of Science and Engineering, Kanazawa University, Kanazawa. 920-1192, Japan. Tel:076-234-4828, Fax:076-234-4829, email : ktkenji@staff.kanazawa-u.ac.jp

(Kanazawa University) ○ Van Quy Nguyen, Hiroki Maeba, Shuhei Nomura, Kenji Takada,
Ryohei Kakuchi, Kazuaki Ninomiya, Kenji Takahashi

Introduction

Naturally occurring polysaccharides have been attracted much concern to produce greener chemical productions to replace the petroleum-based polymers. Recently, Takahashi and co-workers reported that dual functionalities of the ionic liquid, 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate (EmimOAc), had an efficient and rapid direct transesterification reactions of cellulose with isopropenyl acetate as a

Scheme 1. The schematic of representation of transesterification reaction of polysaccharides in EmimOAc or EmimOAc/DMSO



green process of cellulose modification.¹ From this work, the limitation of the ability of EmimOAc-mediated cellulose modification is interesting. In this study, we present the synthesis of various polysaccharide derivatives by the EmimOAc catalyzed transesterification reaction to investigate the limitations of its reaction system (Scheme 1).

Results and Discussion

A series of polysaccharides (cellulose, xylan, pullulan, dextran, dextrin, chitin, and laminarin) dissolved completely in EmimOAc or EmimOAc/dimethylsulfoxide (DMSO) and smoothly reacted with isopropenyl acetate and vinyl butyrate at 80°C under an argon atmosphere to synthesized polysaccharide derivatives efficiently. Structural determinations of the obtained polysaccharide derivatives by FT-IR and ¹H NMR measurements were confirmed the successful synthesis of polysaccharide derivatives bearing acetyl and butyryl groups, respectively. The degree of substitution (DS) of the obtained polysaccharide derivatives were determined by ¹H NMR measurement that were obtained by the further benzylation reaction. For instance, the DS values of cellulose acetate, dextran butyrate, and xylan butylate were 2.90, 2.83, and, 1.91, respectively. These results indicated that the EmimOAc-mediated polysaccharide modification reaction were quantitatively proceeded. Furthermore, the thermal property and solubility of polysaccharide derivatives presented significant improvements after transesterification reaction.

Synthesis of polysaccharide derivatives using 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate catalyzed transesterification reaction

Van Quy Nguyen, Hiroki Maeba, Shuhei Nomura, Kenji Takada, Ryohei Kakuchi, Kazuaki Ninomiya, Kenji Takahashi

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

Tel: 076-234-4828, e-mail: quyku2014@stu.kanazawa-u.ac.jp

(福井大院工) 大野良記、庄司英一

1. 緒言

近年、導電性ナノファイバーが、ガスセンサ、高分子アクチュエータの電極、リチウム電池のアノードなど様々なデバイスへの応用が期待されている。ナノファイバーには、表面積が飛躍的に増加する超比表面積効果、圧力損失が低下するナノサイズ効果、ファイバー内の高分子鎖が配向する超分子配列効果などの特有な効果があり、ここに導電性を附与することで、電子交換できる面積が大きく効率的な電極材や、微小な変化を広い反応面で検知するセンサの創製が期待できる。従来の導電性ナノファイバーの研究では、汎用高分子によるナノファイバーに金属を無電解めっきしたり、金属粒子を担持させる方法、導電性高分子をナノファイバー化する方法がとられてきた。しかし、金属を使用すると金属疲労や剥離の問題、導電性高分子そのものをナノファイバー化すると耐薬品性、強度の問題がある。これらを解決するためには耐久性の高いナノファイバーと導電性高分子による電子伝導層を組み合わせればよいと考えた。本研究では耐久性の向上を目指してナノファイバー部分には芳香族系高分子電解質を、また電子伝導層には、導電性高分子の中でも比較的導電性が良く、ドーピング状態で安定なピロールを使用して、芳香族系高分子電解質ナノファイバー上にポリピロールによる電子伝導層を導入することで導電性ナノファイバーを創製した。この導電性ナノファイバーの SEM 画像による形態観察、各種スペクトル測定を行うことで、ポリピロールによる電子伝導層がどのように導入されているかを考察した。

2. 実験手順

エレクトロスピンニング法で作製した芳香族系高分子電解質ナノファイバーにポリピロールを電子伝導層として導入した。得られた導電性ナノファイバーの SEM 画像撮影、各種スペクトル測定を行い、表面形態とスペクトルよりどのように電子伝導層が導入されたかを考察した。

3. 結果及び考察

得られたナノファイバーにポリピロールの導入を行った。ポリピロールの導入反応の際に、ナノファイバーマットの可撓性や強度を確認した。得られた導電性ナノファイバーの SEM 画像撮影および各種スペクトル測定を行い、その結果からどのようにポリピロール導入されているかを考察した。この導電性ナノファイバーの構造については当日議論する予定である。

Fabrication of Conductive Nanofiber utilizing Features of Aromatic Polyelectrolyte

Yoshiki Ohno, and Eiichi Shoji

University of Fukui, Fukui 910-8507, Japan

Tel: 0776-27-8076, Fax: 0776-27-8420, e-mail: shoji@chem.his.u-fukui.ac.jp

(福井大院工) 池内拓海、庄司英一

1. 緒言

近年、ナノファイバーは最先端材料として注目されている。ナノファイバーは直径がナノメートルサイズの繊維で、それゆえに、超比表面積効果、ナノサイズ効果、超分子配列効果と固有の特徴を持つ。このナノファイバーを得る方法の1つにエレクトロスピニング法がある。しかし、この方法は、紡糸する原料を溶媒に溶解する必要があるため、紡糸後のナノファイバーが耐薬品性に欠ける問題がある。またその高分子構造から強靱性や耐熱性にも課題を残す状況である。この問題を打破するために、耐薬品性、強靱性、耐熱性など優れた特性を有した芳香族系電解質構造に加えて、高分子鎖にイオン性解離基を有する高分子電解質構造を有した原料を使用した。我々は研究室で開発した芳香族スルホン酸構造を紡糸溶液に使用することで、紡糸後のナノファイバーの高性能化を目指した。本研究で得られた芳香族スルホン酸ナノファイバーは、高い力学強度が期待できるが、エレクトロスピニング法により得たナノファイバー不織布の明確な力学強度の評価方法がない。そのため、どのナノファイバー不織布が優れているか定量化できない問題がある。ここで本研究では、強靱性に優れた芳香族スルホン酸ナノファイバー不織布を用いて力学強度の評価方法の提案を目的とする。

2. 実験手順

研究室で独自に開発した芳香族スルホン酸構造を、エレクトロスピニングするために、溶媒に溶解させた。各パラメーターを調整し紡糸後、得られたナノファイバーは残留溶媒を除去するために乾燥させた。その後、走査型電子顕微鏡による繊維形態の観察及び、フーリエ変換赤外分光法による構造分析を行った。力学強度の評価は、ナノファイバー不織布を長方形に切り出し、引張試験を行った。

3. 結果及び考察

本研究で得られたナノファイバー不織布は、強靱で破れにくく、汎用溶媒に溶けないことが確認できた。走査型電子顕微鏡により、全体的にビーズが少ない、滑らかな繊維であることが観察できた。フーリエ変換赤外分光法により、得られたナノファイバー不織布が芳香族スルホン構造であることを確認した。また力学強度の評価は、サンプルのサイズの高さや測定方法を工夫する必要があることがわかった。評価の方法については当日議論する予定である。

Fabrication and Mechanical Characteristics of Aromatic Polyelectrolyte Nanofibers

Takumi Ikeuchi, and Eiichi Shoji

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

Tel: 0776-27-8076, Fax: 0776-27-8420, e-mail: shoji@chem.his.u-fukui.ac.jp

(福井大院工) ○杉森諭、川口健、前田史郎

[諸言] ポリ (アリルアミン塩酸塩) (PAAm•HCl) とカルボキシメチルセルロースナトリウム塩 (CMCNa) のポリマー複合体の構造解析を IR、固体 NMR を用いて行った。PAAm•HCl および CMCNa の水溶液を混合すると無色透明なヒドロゲルを形成した。CO₂ をバブリングした PAAm 水溶液 (PAAm•CO₂) と CMCNa を混合した場合もヒドロゲルを形成した。

[実験] PAAm (Mn=5000, 濃度 20.4%水溶液) および PAAm•HCl(PAA-HCl-L) (ニッポーメディカル(株)) と CMCNa(東京化成工業(株), n=500)を用いた。固体 NMR は、3.2mm CPMAS プローブを用い、試料回転数 10kHz で JEOL-ECA600 II を用いて測定した。

[結果・考察] PAAm•CO₂/CMCNa と PAAm•HCl/CMCNa の IR スペクトルには PAAm の NH₃⁺ と CMCNa の COO⁻ のピークが現れた。CMCNa および PAAm•CO₂/CMCNa の ¹³C CPMAS スペクトルを Figure 1 に、CMCNa および PAAm•HCl/CMCNa の ¹³C CPMAS

スペクトルを Figure 2 に示す。カルボキシル炭素のピークは 2 つに波形分離することができた。高磁場側の 177ppm のピークを PAAm•CO₂ の NH₃⁺ とイオンコンプレックスを形成している COO⁻、低磁場側の 179ppm のピークをフリーの COO⁻ に帰属した (Figure 1)。一方、低磁場側の 179ppm のピークを PAAm•HCl の NH₃⁺ とイオンコンプレックスを形成している COO⁻、高磁場側の 177ppm のピークをフリーの COO⁻ に帰属した (Figure 2)。このヒドロゲルは広く分布した架橋点を持っているため、それが網目構造を取り、溶媒を取り込みやすいと考えることができる。また、ヒドロゲルの吸水率がモルユニット比に依存することを見出した。吸水率の低い複合体が最も架橋密度が高いと推測される。ヒドロゲルを生成したと IR、固体 NMR の結果より、CMCNa の COO⁻ と PAAm•CO₂ および PAAm•HCl の NH₃⁺ によるイオンコンプレックスを形成していると考えられる。

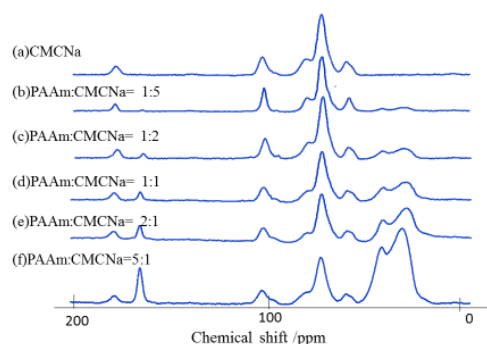


Figure 1. ¹³C CPMAS NMR spectra of PAAm•CO₂/CMC. (a)CMCNa, PAAm:CMCNa= (b)1:5, (c)1:2, (d)1:1, (e)2:1, (f)5:1

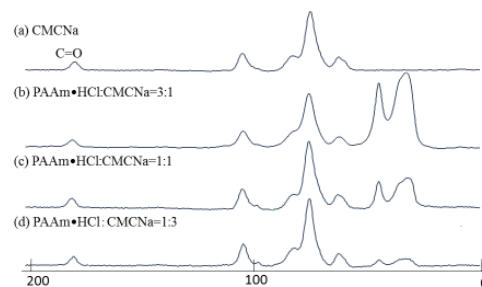


Figure 2. ¹³C CPMAS NMR spectra of PAAm•HCl/CMCNa hydrogel. (a)CMCNa, PAAm•HCl:CMCNa= (b)3:1, (c)1:1, (d)1:3

Characterization of a polymer complex of poly(allylamine) and carboxymethyl cellulose sodium salt by solid NMR

Satoshi Sugimori, Takeshi Kawaguchi, 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

(福井工大・工) ○佐藤彰芳、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した。

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の合成スキームを示す。ALとIPAを

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°C であり、AcALの T_g は 55.9°C 及び 58.2°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。

また、AcALを硬化剤とするエポキシ樹脂硬化物を調製し、DSC及びTGによって、その熱的性質について検討したので、その結果についても報告する。

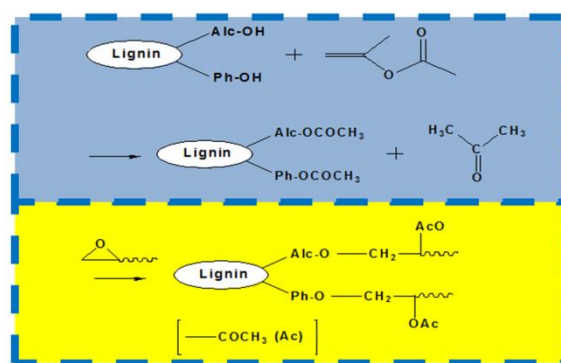


Fig. 1. Synthetic scheme of acetylated AL (AcAL).

Synthesis and Thermal Properties of Epoxy Resins Derived from Acylated Lignin.

Akiyoshi Sato, 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

(福井工大・工) ○秋山 真、瀬戸 希、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。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

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

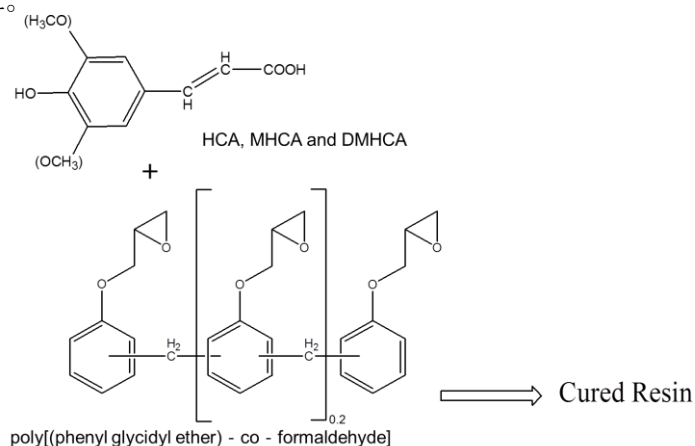


Fig. 1. Synthetic scheme of epoxy resins cured with 4-hydroxycinnamic acid derivatives with lignin-related structure.

Synthesis and Thermal Properties of Cured Epoxy Resins Derived from 4-Hydroxycinnamic Acid Derivatives Having Lignin-related Structure. Makoto Akiyama, Nozomi Seto, 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) ○野桑志遠、山上俊輝、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、4,4'-ジヒドロキシベンザルジン(DHBA)を合成し、これを原料として、高性能のセグメント化ポリウレタンに転換することを目的とする。このため、得られたポリウレタンについて、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ガアルデヒドが得られる。本研究においては、上記のフェノール試料として市販の 4-ヒドロキシベンズアルデヒドを用い、これをヒドラジンと反応させて DHBA を合成した。はじめにソフトセグメントを形成するポリオールとしてポリカプロラクトン (PCL1000) を 2 当量のメチレンジフェニル-4,4'-ジイソシアネート(MDI)と反応させてプレポリマーを合成し、次にハードセグメントポリオールとして DHBA 及び 1,4-ブタンジオールの混合物を反応させてセグメント化ポリウレタンを合成した。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 にポリウレタンの合成スキームを示す。ポリウレタンの化学構造は、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、生成物のスペクトルには、ウレタン結合中のカルボニル基に基づく 1695cm^{-1} 付近の吸収ピークが認められた。さらに、イソシアネート基に基づく 2200cm^{-1} 付近のピークは認められなかった。

さらに、ポリウレタンについて DSC による検討を行ったので、その結果について報告する。

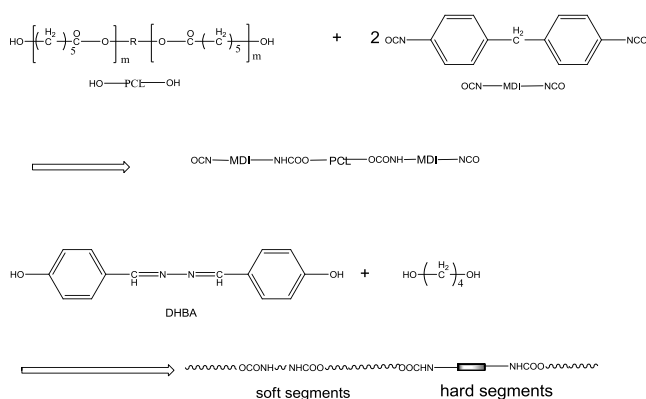


Fig. 1. Synthetic scheme of polyurethanes.

Synthesis and Thermal Properties of Polyurethanes Derived from Phenols Having Lignin-related Structure. Shion Nokuwa, Teruki Yamagami 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.

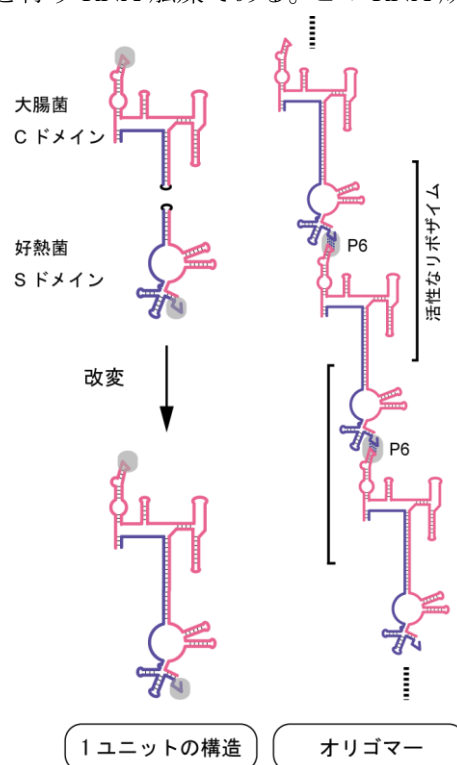
H01

1次元 RNA ナノ集積体の構築を目指した RNase P リボザイムの分割と再構成

(富山大理学部¹、富山大院理工学研究部²) ○能澤友梨¹、萩原恵¹、松村茂祥²、井川善也²

RNA は DNA とタンパク質の特徴を合わせ持つ生体高分子である。RNA の構造は DNA の構造に類似しており、遺伝情報の保存と伝達を行う能力に加え、触媒としての能力も兼ね備えている。また通常一本鎖として生成されるため柔軟性に富み、複雑な構造を形成することが可能である。近年、この柔軟性を生かした人工的な RNA 構造体の構築をする研究が進んでいる。すでに報告されている RNA 構造体の構築では 100 塩基未満の RNA が主に用いられていた。一方、細胞内の機能性 RNA で多く見られる 300~1000 塩基の RNA を用いた例はほとんどなかった。本研究では、約 400 塩基からなるバクテリア由来の RNase P リボザイムを単位ユニットとした 1 次元のナノ構造体の構築を試みた。

RNase P は RNA 単独で tRNA 前駆体の部位特異的な切断を行う RNA 触媒である。この RNA 成分は触媒機能を持つ C ドメインと基質認識機能を持つ S ドメインに分割可能であり、この 2 つのドメインが 3 次元的に相互作用し、酵素活性を発揮する。ナノ構造体をデザインするため、大腸菌 RNase P リボザイムの C ドメインと好熱菌 RNase P リボザイムの S ドメインをそれぞれ単離し、位置を組み換えて再連結した。この変更により、ドメイン間相互作用が分子間に導入され、多分子集積が可能となる改変型 RNase P リボザイムを作製した。これは 2 分子の RNA から構成され、導入された分子間相互作用は酵素活性中心付近に存在する。この相互作用を打ち消す変異体も作製し、変異を入れていない改変型との酵素活性の比較を行った。その結果、相互作用が可能なりボザイムのみ天然型 RNase P とほぼ同程度の tRNA 切断活性を示した。本発表では、改変型 RNase P リボザイムの分子設計と酵素活性、集積体形成能について報告する。



Modular dissection and reconfiguration of RNase P ribozymes for the construction of 1D-array RNA nano structures

Nozawa Yuri, Hagihara Megumi, Matsumura Shigeyoshi, Ikawa Yoshiya

¹Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Toyama, ²Graduate School of Science and Engineering, University of Toyama, Toyama 930-8555, Japan

Tel: 076-445-6599, Fax: 076-445-6549, e-mail: s1340226@ems.u-toyama.ac.jp

H02

高ターンオーバー型リボザイムを基盤とした RNA シグナル出力系の構築

(¹富山大学理学部、²富山大学大学院理工学研究部)

○田澤 一真¹、井川 善也²、松村 茂祥²

近年、コンピューター（計算機）における回路構築の考え方を生体高分子に応用し、特に核酸を用いた人工反応システムを論理的に開発する研究が注目されている。その際の素材として、機能性核酸、特に触媒活性をもつ RNA（リボザイム）がよく用いられている。最も頻用されるものは RNA 切断リボザイムであり、切断反応によって特定の RNA 鎖をシグナルとして出力する素子（デバイス）が構築できる。

これまでこの用途に用いられてきた RNA 切断リボザイムは、反応を複数回触媒するターンオーバー能力に乏しく、そのため、できるだけ多くのシグナルを出力するためには、リボザイム分子が多量に必要であった。しかし、高いターンオーバー能を有するリボザイムを高回転型の触媒として用いれば、少量のリボザイムで多量の基質を切断することができる。すなわち、少量のリボザイムから多量の RNA シグナルを出力する、効率の良い RNA 出力システムの構築が可能となると考えられる。

Varkud satellite (VS) リボザイムは、アカパンカビから発見された RNA 切断リボザイムであり、例外的に高いターンオーバー能を有する。また、VS リボザイムの基質 RNA は、その切断点から 5'側の配列の自由度が極めて高く、ほぼ任意の配列を導入できる。本研究では、VS リボザイムのこれらの特性を利用して、任意の配列を高効率で出力できる RNA シグナル出力系の構築を目指している。現在、出力部分に蛍光 RNA 「Spinach」、および、他のリボザイムを活性化する RNA 配列を組み込み、VS リボザイムの RNA 切断反応により蛍光、あるいはリボザイム活性が増大する系の開発を行っている。本研究では、これまでの実験で得られた結果について、報告・議論を行いたい。

Construction of an RNA signal output system based on a ribozyme with high turnover ability

Kazuma Tazawa¹; 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

Tel: 076-445-6640, e-mail: s1340222@ems.u-toyama.ac.jp

H03

代謝物・核酸二重制御型 RNA スイッチの開発
(¹富山大学工学教育部、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

【背景と目的】

グラム陽性菌の mRNA から発見された *glmS* リボザイムは、代謝物であるグルコサミン 6 リン酸 (GlcN6P) を補酵素として自身の RNA を切断する分子スイッチである。我々は、これを二種類の分子に応答する AND ゲートスイッチへと改変することを目指した。*glmS* リボザイムは、触媒中心をもつ「コア領域」と、リボザイム構造の安定化に寄与する「周辺領域」の 2 つのモジュールから構成されている。そこで、これらモジュールを物理的に分割し、コア領域をスイッチ本体、周辺領域をアクチベーター (入力 RNA 分子) と見なし、アクチベーター-RNA によるスイッチ ON 機能の実現を目指した。これにより、代謝物と RNA の 2 入力に応答する、より精密な制御が可能な AND ゲート RNA スイッチを構築できると考えた。

【方法】

上記のように *glmS* リボザイムを分割し、スイッチ本体 (コア) とアクチベーター-RNA を別々に作製した。次に、コア RNA の 3' 末端を蛍光標識した。その後、コアとアクチベーターを混合し、GlcN6P を添加することで反応を開始、反応終了後の未切断物と切断物を変性ポリアクリルアミドゲルで分離した。最後に蛍光イメージャーで定量し、切断活性を評価した。

【結果と考察】

glmS リボザイムを物理的に分割し混合することで、その活性が再構成された。しかし、入力がない状態でのシグナルの漏れが確認されたため、新たな変異体を設計・作製したところ、シグナルの漏れは抑制された。また、入力のアクチベーター-RNA をよりシンプルなオリゴ RNA に置き換えることにも成功し、さらに、すでに活性化しているコアに別のオリゴ RNA を加えることで不活性化することも可能となった。今後、スイッチ ON 時の活性の向上や入力を多様化することで、合成生物学における制御素子としての応用が期待できる。

Development of an RNA switch controlled by double inputs; a metabolite and a nucleic acid

Takuto Naito; Yoshiya Ikawa; Shigeyoshi Matsumura

(Graduate School of Science and Engineering, University of Toyama)

Faculty of Science, University of Toyama, Toyama, 930-8555, Japan

Tell: 076-445-6640, e-mail: m1641209@ems.u-toyama.ac.jp

(1 富山大学理学部、² 富山大学院理工学研究部)○涌井健太郎¹, 犬塚早紀², 松村茂祥², 井川善也²

リボスイッチは通常 mRNA 上の 5'側非翻訳領域 (5'UTR) に存在し、遺伝子発現を制御する「RNA 分子スイッチ」である。リボスイッチは小分子を特異的に認識するアプタマー領域と、その認識を自身の構造を変化させることで下流に伝える発現プラットフォームの 2 つの領域から成る。リボスイッチはその単純な遺伝子発現制御機構から人工遺伝子制御システムの技術基盤や新しいクラスの創薬ターゲットとしての利用が期待されている。これらに応用する際には制御レベル (転写/翻訳)、スイッチの向き (ON 型/OFF 型) を含め遺伝子発現制御機構が既知であることが必須条件となる。そこで本研究では、未だ詳細な遺伝子発現機構が未解明であるコレラ菌から発見された bis-(3'-5')-cyclic dimeric guanosine monophosphate(c-di-GMP)応答型リボスイッチである class I riboswitch in *Vibrio Cholerae* (Vc1 リボスイッチ) に着目し、まずリガンド認識部位への変異導入による解析を行った。

Vc1 リボスイッチのアプタマー領域は P2、P3 の 2 つのステム部位とそのジャンクション部分に形成された c-di-GMP 認識部位から構成されると予想された。そこで我々は、アプタマー領域の P2、P3 ステム部位に対し変異を導入し、アプタマー領域の二次構造を保持しつつも c-di-GMP 結合能が異なると予想される 4 種類の変異体を設計、作製した。そして各変異体をレポーター遺伝子 (lacZ) の 5'UTR に導入し、レポータータンパク質 (β -galactosidase) の相対発現量を比較することで、Vc1 リボスイッチの制御様式 (ON 型/OFF 型) の同定を試みた。

Mutant analysis of ligand recognition site of c-di-GMP response Vc1 riboswitch

¹Kentaro Wakui, ²Saki Inuzuka, ²Shigeyoshi Matsumura, ²Yoshiya Ikawa

¹Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Toyama, ²Graduate school of Science and Engineering, University of Toyama, Toyama 930-8555, Japan

Tel: 076-445-6640, e-mail: s1240236@ems.u-toyama.ac.jp

H05

RNA 鎖置換回路の転写共役条件での動作およびその検出

(¹富山大学理学部、²富山大学大学院理工学研究部)

○石原 功太郎¹、井川 善也²、松村 茂祥²

近年、核酸を用いて、任意にプログラム可能な構造体や反応システムを試験管内で創出する研究が脚光を浴びている。これらの研究は、自然界にないシステムを創り出すという応用面に加え、生命に似たシステムを構築し解析することで、生命の本質を探るといった基礎的な性格も併せ持つ。この分野ではこれまで、複数種の DNA が相互作用することで特定の機能を示す、「DNA 回路」の研究が精力的に行われてきた。対して、もう一つの核酸である RNA を用いた研究はほとんど行われていない。DNA のほうが RNA より化学的に安定であること、合成しやすいこと等がその理由である。

しかし、RNA は DNA に比べて非ワトソン・クリック塩基対による複雑な構造をとり得るため、潜在的な機能性は高い。また、細胞内で DNA はほぼ例外なく 2 本鎖であるのに対し、RNA は 1 本鎖であるため、構築した回路（反応システム）を生体内で動作させることを考える場合、RNA のほうが有利である。そのため、「RNA 回路」の研究が最近始まっている。

細胞内で RNA 回路を動作させようとする際、DNA の遺伝物質としての安定性の観点から、DNA をまず細胞内に導入し、そこから転写により RNA 回路を発現させる戦略が考えられる。その際、RNA 回路は DNA からの転写反応と共役して（同時・同一条件で）動作する必要がある。しかし、そのような条件での RNA 回路の動作については、これまでに研究されていない。

そこで本研究では、鋳型となる DNA、RNA 合成酵素、転写に必要なその他の成分を含んだ条件下で、転写反応と共役して RNA 回路が動作するか、検討を行っている。具体的には、鎖置換反応を利用したシグナル増幅機能をもつ RNA 回路をモデル系として用い、異なる条件下で機能評価を行っている。評価には、非変性のポリアクリルアミドゲルを用いた電気泳動、および、蛍光色素と消光色素を利用した光による検出系を用いている。本研究では、これまでに得られた結果について、報告したい。

Operation and detection of an RNA strand exchange circuit under co-transcriptional condition

Kotaro Ishihara¹; 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

Tel: 076-445-6640, e-mail: s1340204@ems.u-toyama.ac.jp

H06

グループ I リボザイムの集積制御による RNA 多角形の選択的形成と活性評価

(¹富山大院理工,²京大 iCeMS,³京大院理)

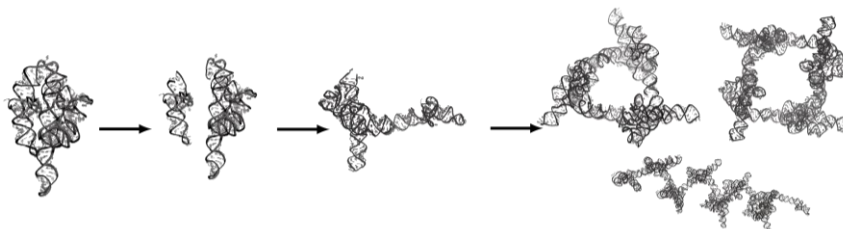
○大井 宏紀¹・藤田 大介¹・鈴木 勇輝^{2,3}・杉山 弘^{2,3}・遠藤 政幸^{2,3}・松村 茂祥¹・井川 善也¹

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。また、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まだ少ない。我々は、天然に存在する約 400 塩基長の酵素活性を有する RNA 分子 (リボザイム) に対してモジュール分割法を用いて、機能を有する RNA 構造体の形成を試みた。

本研究では、自らの活性で自身をイントロンとして切りだすスプライシング反応を行う織毛虫テトラヒメナ由来のグループ I (GI) リボザイムを用いた。GI リボザイムはコア・リボザイム (Δ P5) とアクチベーター(P5abc)の 2 つの構造モジュールを持ち、それらは分子内で相互作用することによってその触媒能を高める。

そこで、P5abc と Δ P5 に分割し、適切な位置にリンカーを挿み組み込むモジュールの再編成を行った。この改変リボザイムの Δ P5 と P5abc は分子間でのみ相互作用する。また P5abc は Δ 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。複数の特異的相互作用部位の導入、リンカー長の変更による相互作用界面の角度制御により、リボザイムを系統的に設計した。その組み合わせによりリボザイムを選択的に集積させ、非変性ゲル電気泳動によって会合体の同定を行った。また、その集積に依存した触媒活性も測定した。

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って選択的に多量体(三角形、四角形)への集積に成功した。配向の組み合わせを変えることによって特定の構造が有利になることを非変性ゲル電気泳動によって確認した。また集積依存的なリボザイムの基質切断活性は、二量体と閉環三量体に集積する場合で比較すると、RNA 濃度が低条件下では閉環三量体の活性低下はより抑制されていた。この結果は閉環構造がナノ構造の安定化に寄与していることを示唆する。



Selective formation of GI ribozyme-based catalytic polyhedron/molecular

Hiroki, Oi¹; Daisuke, Fujita¹; Yuki, Suzuki^{2,3}; Hiroshi, Sugiyama^{2,3}; Masayuki, Endo^{2,3}; Shigeyoshi, Matsumura¹; Yoshiya, Ikawa¹

(¹Graduate School of Science and Engineering, University of Toyama, ²iCeMS, Kyoto University,

³Graduate 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

H07 Utilization of algae-hydrolysate as fermentation medium for 2-pyrone 4,6-dicarboxylic acid production

(1 金沢大院・自科, 2 金沢大・新学術, 3 農工大・生物システム応科, 4 長岡技科大,
5 日大・生資科, 6 農工大院・工, 7 森林総合研)

○April N Htet¹, 野口愛¹, 仁宮一章², 柘植陽太², 梶田真也³, 政井英司⁴,
片山義博⁵, 敷中一洋⁶, 大塚祐一郎⁷, 中村雅哉⁷, 本多了¹, 高橋憲司¹

2-Pyrone 4,6-dicarboxylic acid (PDC) is an aromatic chemical which can be used as a monomer for the synthesis of various high-performance polyesters and polyamides. Since PDC cannot be synthesized from petroleum, it is tried to synthesize from plant components (Michinobu et al. 2007). Recently, recombinant *Escherichia coli* which could convert pure glucose into PDC were designed (Nakajima et al. 2009). Yet, this strain has not been applied to actual biomass. In this study, we evaluate the effect of the starch accumulating green microalgae *Chlorella emersonii* (NIES-2151) as fermentation medium without adding extra nutrients on PDC production by the recombinant *E. coli*. Fully grown microalgae was hydrolyzed based on National Renewable Energy Laboratory (NREL) method (NREL/TP-5100-60957). Initial glucose concentration was set at 2 g/L. For additional nutrients to support the growth, tryptone 10 g/L, yeast extract 5 g/L were added to the fermentation media (nutrient (x1)). CaCO₃ 25 g/L was added for neutralizing pH. To evaluate the effect of other nutrients included in microalgae (proteins, vitamins, minerals, etc.) on cell growth and PDC production, different amounts of additional nutrient (nutrient (x1), nutrient (x1/2), nutrient (x1/4), nutrient (x1/8) and nutrient (x0)) were supplied. As a control conditions, pure glucose was used as a carbon source with the same variation of the additional nutrients. As results, when algae-hydrolysate was used as fermentation medium, the final concentration of PDC were 0.23 to 0.43 g/L in 48 h incubation. The maximum concentration (0.43g/L) was obtained in (x1) nutrients-added medium, which is calculated to be 20.1% conversion (mol PDC/ mol glucose). In contrast, in the pure glucose medium, the final concentration of PDC were 0.14 to 0.19 g/L. For the macronutrient such as total organic carbon (TOC) and total nitrogen (TN) in pure glucose medium at nutrient (x1) were 5.47 g/L and 1.91g/L, respectively. For algae-hydrolysate medium with nutrient (x1), TOC was 8.56 g/L and TN 2.34 g/L were observed. For the micronutrient included in pure glucose (nutrient (x1)) medium, Mn²⁺ was lower than detectable limit and Fe²⁺ was 0.3 mg/L. In algae-hydrolysate, Mn²⁺ and Fe²⁺ concentrations were 42.9 mg/L and 0.6 mg/L. The results show the potential of algae-hydrolysate to be used not only as a carbon source but also as the other nutrient sources for cell growth and PDC production by *E. coli*.

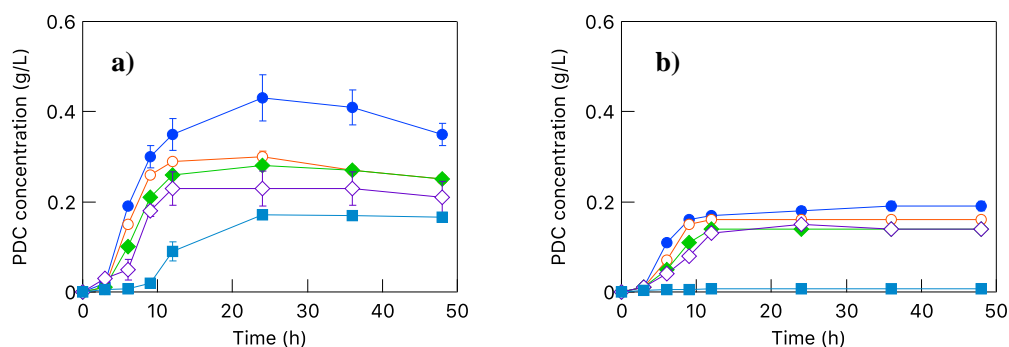


Figure: Time courses of PDC production at different nutrient loadings in (a) algae-hydrolysate medium (b) pure glucose medium. Filled circle: nutrient (x1), unfilled circle: nutrient (x1/2), filled diamond: nutrient (x1/4), unfilled diamond: nutrient (x1/8), filled square: nutrient (x0).

References:

T. Michinobu, M. Bito, Y. Yamada, et al. (2007) Bull. Chem. Soc. Jpn. 80:2436–2442.
M. Nakajima, Y. Nishino, M. Tamura, et al. (2009) Metab. Eng. 11:213–220.

Utilization of algae-hydrolysate as fermentation medium for 2-pyrone 4,6-dicarboxylic acid production

April N Htet, Mana Noguchi, Kazuaki Ninomiya, Yota Tsuge, Shinya Kajita, Eiji Masai, Yoshihiro Katayama, Kazuhiro Shikinaka, Yuichiro Otsuka, Masaya Nakamura, Ryo Honda, Kenji Takahashi Institute of Science and Engineering, Kanazawa University, Kanazawa. 920-1192, Japan. Tel:076-234-428, Fax:076-234-4829, email: aprilnhtet@stu.kanazawa-u.ac.jp

(石川県立大学・生物資源環境)

平出 郁、石名坂 優、磯部 由利恵、○齋藤 洋昭

【緒言】

現在、健康面から n-3 高度不飽和脂肪酸 (n-3 PUFA) の生理機能に注目が集まり、その摂取が注目されている。なかでもドコサヘキサエン酸 (DHA、22:6n-3) やイコサペンタエン酸 (EPA、20:5n-3) は特定保健用食品や医薬品となり、その供給源は多くの場合、海産魚類やオキアミなどの海産甲殻類である。一方、茶や野菜・果実などの陸上植物に関しては、ビタミンやミネラル、食物繊維が注目されてきたが、脂質に関してはまだ明らかでないことが多い。そこで本研究では、有用脂質成分の中で、DHA や EPA の前駆体で必須脂肪酸である α -リノレン酸 (18:3n-3) に着目し、茶などにおける存在量を解明し、今までの海産生物に代わる新たな n-3 PUFA の供給源を見つけることを目的とした。また、茶では、固くなった葉や茎は一部番茶となるもののほとんどが未利用で、それらの部位についても解明し、新たな付加価値を見つける。

【実験方法】

北限のお茶として知られる黒石茶 (*Camellia chinensis*) を、芽、葉、茎に分けた。メタノールクロロホルムを溶媒に用いた Folch 法で脂質を抽出し、粗製脂質は 1 部をそのままメチルエステル化し、ガスクロマトグラフィーで総脂質の脂肪酸組成を分析した。残りの 1 部を、カラムクロマトグラフィーで 8 つのフラクションに分画し、薄層クロマトグラフィーで同定した。主要フラクションはメチルエステル化し、ガスクロマトグラフィーで各脂質クラスにおける脂肪酸組成の分析も行った。

【結果・考察】

脂質含量はそれぞれ、芽 2.5%、葉 2.7%、茎 0.7%となった。このことから、芽 (お茶として飲用される部分) と葉は比較的高い脂質含量で、脂質の摂取源として有望であることが分かった。脂質クラスは、芽、葉、茎ともにモノガラクトシルジアシルグリセロール (MGDG)、ジガラクトシルジアシルグリセロール (DGDG) などの糖脂質が豊富であった。これは、葉緑体の持つ、膜脂質に由来するものだと考えられた。また、MGDG、DGDG の糖脂質を脂肪酸組成分析したところ、非常に高い濃度で α -リノレン酸を持つことが分かった。これらの結果から、黒石茶は n-3 PUFA の供給源として有望であり、特に今まで利用度が低かった葉に関して、新たな用途が見つかった。

謝辞

本研究に当たり、黒石茶を提供頂いた、(有)ダスキン黒石会長、須藤重昭氏に感謝いたします。

Analysis of lipid and fatty acids of Japanese tea, *Camellia chinensis*

Iku HIRAIDE, Yu ISHINAZAKA, Yurie ISOBE, Hiroaki SAITO

Department of Food Science, Ishikawa Prefectural University, Nonoichi 921-8836, Ishikawa, Japan

Tel: 076-227-7456, Fax: 076-227-7456, e-mail: hiroakis@ishikawa-pu.ac.jp

H09 キモトリプシン Lys175 への部位選択的化学修飾による機能変換

(金沢工大応化) ○吉田達哉, 畠山貴大, 川上徹, 堀野良和,

畔田博文, 尾山廣, 相良純一, 小野慎

【緒言】 α -アミノアルキルホスホン酸のジフェニルエステルはセリンプロテアーゼの不可逆的阻害剤として知られている。Pheに類似した構造を持つdiphenyl-amino-2-phenylethylphosphonateは、キモトリプシンの触媒 Ser195 と共有結合を形成して失活させるが、この場合は2-ピリジリアルドキシムメチオジド(2PAM)によって開裂し、酵素活性は復活する。この性質を利用して、キモトリプシンの活性部位周辺の Lys175 に選択的に化学修飾できることを報告した。そこで、キモトリプシンの機能変換を目的にして、キモトリプシン Lys175 に部位選択的に外来分子を導入できる化学修飾分子の設計を試みている。まず化学修飾分子に機能分子を導入するため、分子の N 末端に Glu を用いた。蛍光性化学修飾分子 Dan- β -Ala-Glu(NHS)-Ala-Ala-Phe^p(OPh)₂(1)を合成した。分子 1 では、Glu の側鎖カルボキシ基を N-ヒドロキシスクシンイミドエステル(NHS)にして、Lys175 側鎖のアミノ基との結合を促進する。同様に、ダンシル基をエチニル基(分子 2)に変更し、クリック反応で機能を持たせられるかを検討する。

【実験】キモトリプシンに化学修飾分子を反応させ、2PAM によってホスホネート部位と活性 Ser 間の結合を切断した。修飾キモトリプシンの生成を確認するために、修飾反応中の酵素活性変化をモニターした。ゲル濾過クロマトグラフィーによって 2PAM などの低分子を除去し、イオン交換クロマトグラフィーにて分析、分取を行って修飾キモトリプシンを得た。

【結果】分子 1 をキモトリプシンに作用させて、酵素活性を測定して、修飾分子の導入による失活と 2PAM を加えての再活性を確認し、修飾キモトリプシンを得られたことが分かった。得られた生成物をイオン交換クロマトグラフィー分析すると、16 分と 20 分に大きなピークが見られた(Fig.1)。この結果は、Glu を用いることでキモトリプシンの Lys175 に機能性分子を導入できることを示している。次にクリックケミストリーを利用して機能性分子の種類を増やす目的で、分子 2 を設計・合成してキモトリプシンに対する作用を調べている。さらに修飾反応後にホスホネート部位を除去する目的で、チオエステル誘導体(分子 3)も検討している。

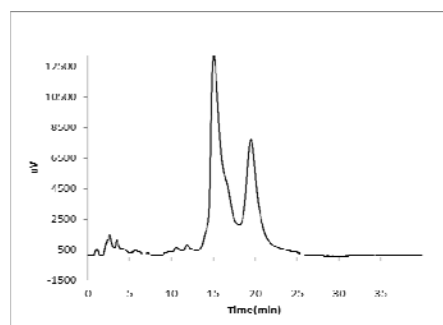
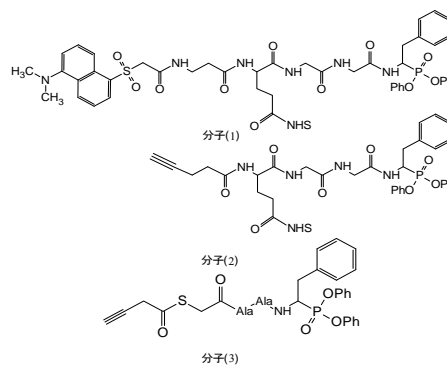


Fig.1 Ion Exchange chromatography

Functional change by site-selective chemical modification of Lys175in chymotrypsin

Tatsuya Yoshida, Takahiro Hatakeyama, Toru Kawakami, Yoshikazu Horino, Hirofumi Kuroda, Hiroshi Oyama, Junichi Sagara, Shin ono

Department of Applied Chemistry, Kanazawa Institute of Technology, Hakusan 924-0838, Japan

Tel: 076-274-9259, e-mail: shinono@neptune.kanazawa-it.ac.jp

H10

チオエステル法を用いたキモトリプシン Lys175 への部位選択的的化学修飾

(金沢工大応化)○山田敦士・古賀雅人・川上徹・堀野良和・畔田博文・尾山廣・相良純一・小野慎

[緒言] アミノアルキルジフェニルホスホネート誘導体は、セリンプロテアーゼの活性 Ser 残基と特異的に反応して失活させるが、2PAM(2-Pyridine aldoxime methiodide)によって遊離して、酵素は再活性化する。当研究室では、diphenyl1-amino-2-phenylethylphosphonate を使ってペプチド誘導体化し、キモトリプシンの活性部位周辺に選択的に分子を導入する方法を研究している。先行研究ではペプチド誘導体 [NHS-Suc-Ala-Ala-(*R*)-Phe^p(OPh)₂](Fig.1a)をキモトリプシンの Lys175 へ選択的に化学修飾させることができた。この方法を応用してキモトリプシンの機能変換を計画しているが、この導入法では活性部位付近にホスホネート阻害剤部位が残り、酵素活性に影響を与えたり、分子認識の妨げになったりする。本研究では、修飾反応後にホスホネート部位を除去するため、チオエステルを活性エステルとして Lys175 のアミノリシスに使う方法 1 と、チオエステル結合を修飾分子中に導入して 2PAM によって開裂させて除去する方法 2 を計画した。方法 1 では[HC≡CH-CH₂COSCH₂CO-Ala-Ala-(*R*S)-Phe^p(OPh)₂ (分子 1)] (Fig.1b)を、方法 2 では[NHS-Suc-Ala-S-CH(CH₃)-CO-(*R*S)-Phe^p(OPh)₂ (分子 2)] (Fig.1c)を使用する。

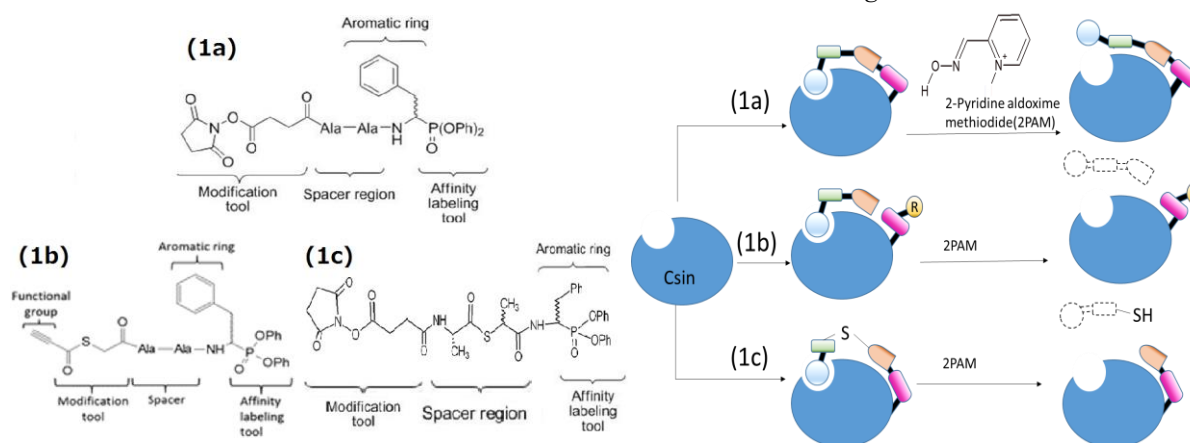


Fig.1 Reaction pathways of the modified chymotrypsins

[実験]キモトリプシンに修飾分子を作用させた後、2PAMでホスホネート阻害剤を除去した。修飾キモトリプシンの調製は分光光度計を用いた酵素活性測定により確認した。その後、ゲルろ過・イオン交換クロマトグラフィーによる分析及び分取を行い、修飾キモトリプシンを得た。

[結果と考察]分子 1 では反応条件として pH、反応時間、反応温度に着目した。pH 及び修飾反応時間の検討では目的物の生成量に変化は見られなかったが、反応温度を 40℃まで上げると、目的物の生成量が増加した。分子 2 では修飾分子とキモトリプシンの反応におけるモル比を変化させた。モル比を増加させることで目的物の生成量を増加させることができた。その一方で、副反応物も得られたことから、修飾分子にラセミ体が入っていることが原因と考え、ラセミ混合物のない修飾分子を合成して副反応を軽減させることを検討している。

Site-Selective Chemical Modification of Lys175 in Chymotrypsin Using Thioester Method.

Atsushi Yamada, Masato Koga, Toru Kawakami, Yoshikazu Horino, Hirofumi Kuroda, Hiroshi Oyama, Jun-ichi Sagara, Shin Ono

Department of Applied Chemistry, Kanazawa Institute of Technology, Hakusan 924-0838, Japan

Tel: 076-274-9259, e-mail: shinono@neptune.kanazawa-it.ac.jp

H11 ジャトロファバイオ燃料電池におけるホルボールエステル濃度の変化

(金沢工業大学) ○山口祐弥、東川聖、土佐光司

1. 緒言

近年、化石燃料に代わるバイオ燃料の開発が進められている。これは再生可能な生物由来の有機性資源(バイオマス)を原料としているため枯渇することはない。そのバイオ燃料の一つにジャトロファがある。ジャトロファは非食用で、その種子から軽油の代替燃料の原料となる油脂が取れる。私たちはジャトロファの種子から搾油する際に発生する搾りかすに注目した。しかし、ジャトロファには毒性物質であるホルボールエステルが含有されている。そこで、本研究ではジャトロファの搾油残渣を燃料としたバイオ燃料電池を作製し、有機性廃棄物から電力を取り出し、同時にバイオ燃料電池によるホルボールエステルの分解について検討した。

2. 実験方法

ジャトロファの搾油残渣を燃料とした一槽型のバイオ燃料電池を作製した。電極はアノード、カソード共に $50 \times 50 \text{ mm}^2$ のカーボンクロスを使用した。装置の容器は 500 mL ビーカーを用い、試料は搾油残渣 100 g に対して水分量 200 g 、 300 g 、 500 g の 3 種類とした。バイオ燃料電池の発電性能、ホルボールエステル濃度を評価した。

3. 結果と考察

図 1 にバイオ燃料電池の電極間の開放電圧の変化、図 2 にホルボールエステル(PEs)濃度の変化を示す。電圧は 22 日目まで上昇した。ホルボールエステル濃度はバイオ燃料電池を稼働させてから 44 日目までに 4~5 割減少した。本研究では、作製したバイオ燃料電池から電力を取り出し、同時にバイオ燃料電池内でホルボールエステルを分解することができた。

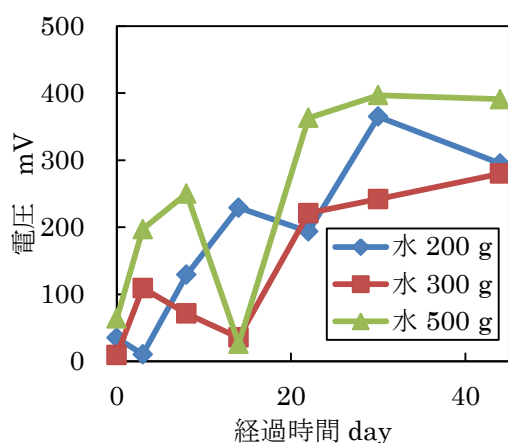


図 1 開放電圧の変化

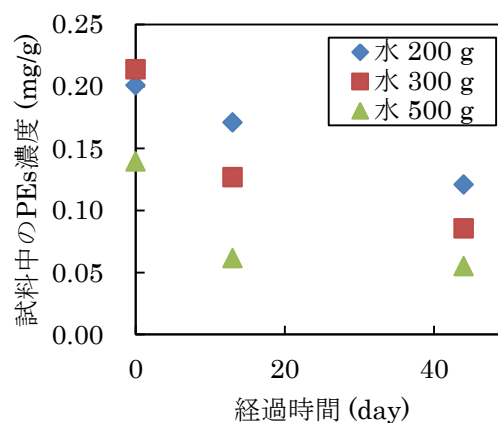


図 2 PEs 濃度の変化

Changes in the Phorbol Ester Concentration in *Jatropha* Microbial Fuel Cell

Yuya Yamaguchi, Makoto Higashikawa, Koji Tosa

Department of Applied Chemistry, Kanazawa Institute of Technology, Ishikawa 921-8812, Japan

Tel: 076-248-1100, e-mail: tosa@neptune.kanazawa-it.ac.jp

(北陸先端科学技術大学院大学) ○楊卉, 平田千紘, 中村重孝, 藤本健造

生命の設計図であるゲノム DNA は生体内で多様な構造を形成し、その構造変化と生体内での機能制御の関連性が明らかとなっている。特に、DNA B-Z 構造変化は右巻きの B 型構造が特定の条件下において、左巻きの Z 型構造に変化するもので、転写・翻訳と関係していることが報告されている (1)。例えば、転写開始の時において、Z-DNA 結合タンパク質と転写因子が結合し、DNA が Z 型に変化する。さらに、Z 型 DNA はガン細胞中でも見られる構造であり、アルツハイマー病や自己免疫疾患という多くの病気に関連することが分かっている。これら DNA 高次構造は遺伝子発現などの生体反応に大きく関与していると考えられ、核酸が今どのような構造をとっているかという情報を得ることが出来れば、疾患の早期診断が可能となると考えられる。しかし、核酸構造検出として一般的に用いられる蛍光法は生体透過性が低いため、非侵襲的に生体深部の情報を得る手法が求められている。

そこで、本研究では、非侵襲的な早期診断を目指し、生体内にほとんど存在せず、プロトンと比較しても 83% と高い検出感度を有し、同位体の影響を考慮せずイメージング可能なフッ素に注目した。フッ素ラベル化されたピリミジン塩基として 5-trifluorocytidine ($^{\text{TF}}\text{C}$) を導入した ODN 1 (5'-CG $^{\text{TF}}\text{CGCG}$ -3') は 0 M NaCl 条件下で B 型構造、4 M NaCl 条件下では Z 型構造を形成することが CD スペク

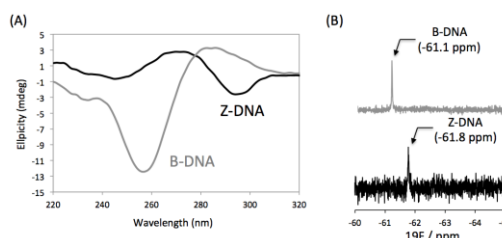


Fig. (A) CD spectra of B-DNA and Z-DNA

(B) ^{19}F NMR of B-DNA and Z-DNA.

トル測定により確認された (Fig. 1A)。次に ^{19}F NMR 測定を行ったところ、0 M NaCl では -61.1 ppm に、4 M NaCl では -61.8 ppm にシグナルが確認された (Fig. 1B)。さらに、CD スペクトルと ^{19}F NMR から算出した Z 型構造の存在比が一致したことから、本講演では ^{19}F NMR を用いた DNA B-Z 構造転移解析の可能性について議論する。

参考文献

1. Herbert A, Rich A. Left-handed Z-DNA: structure and function. *Genetica*. 1999;106:37-47.
2. Galeano F, Tomaselli S, Locatelli F, Gallo A. A-to-I RNA editing: the "ADAR" side of human cancer. *Semin cell Dev Biol* 2012;23(3):244-50
3. 「Z-DNA の復権 : 左巻き Z-DNA 結合蛋白質と Z-DNA との複合体の構造の生物学」箱嶋敏雄 蛋白質核酸酵素 (共立出版) 45 (4), 595-599, 2000 年

Detection of DNA B-Z transition using fluorine labeled pyrimidine

Hui Yang, Chihiro Hirata, Shigetaka Nakamura, Kenzo Fujimoto

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

Tel: 080-4495-5964, Fax: 0761-51-1665, e-mail: s1530209@jaist.ac.jp

H13

Evaluation of role of hydrogen bonding in deamination of 3-cyanovinylcarbazole mediated photo-cross-linked cytosine in DNA duplex

(School of Materials Science, *Japan Advanced Institute of Science and Technology*)

○**Siddhant Sethi, Minako Ooe, Takashi Sakamoto, Kenzo Fujimoto***

Site-directed genome manipulation is one of the major techniques used in the field of molecular biology and biotechnology. In 2010, Fujimoto et al. reported an enzyme-free reaction to carry out site-specific deamination of cytosine on DNA and RNA strand using 3-cyanovinylcarbazole nucleoside(^{CNV}K)-modified complementary oligodeoxyribonucleotide (ODN(s)). This reaction takes place at elevated temperature (90°C) to afford the cytosine deamination, which is not suitable for cellular applications. In our previous study, it has been shown that the rate of the photo-cross-linking reaction with cytosine is affected by number of hydrogen bonds between the counter base and target cytosine in the duplex structure.

In this study, to evaluate the role of hydrogen bonding in the deamination of cytosine, 5 nucleobases (G, I, 5-nitroindole (N), 2-aminopurine (P) and nebularine (R)), which show distinct pattern of hydrogen bonding with cytosine were adopted, and one of these nucleobases was incorporated at -1 position of ^{CNV}K on the ^{CNV}K-ODN. The duplexes consisting of ^{CNV}K-ODNs and cODN(C) were irradiated (366 nm, 40 s) and incubated at 37°C, and then irradiated (312 nm, 900 s) to split the cross-linked duplex. Resulting solutions were analyzed by ultra-high performance liquid chromatography.

ODNs containing N, R, and P did not show any reactivity towards deamination process, whereas, ODNs with G and I, respond to the deamination protocol with ~5% and ~35% cytosine to uracil conversion observed respectively. Based on molecular modeling simulations for the ODN duplex, it has been ascertained that P and R do not engage in hydrogen bonding with cytosine, whereas, N forms a single hydrogen bond with cytosine. Whereas G forms three hydrogen bonds with cytosine, while in case of inosine, there are two. It is interesting to note that the hydrogen bonding in exo-cyclic amino group cytosine, after photo-cross-linking is crucial for the process. Based on the deamination reaction mechanism in cytosine deaminase, the leaving ammonia is usually hydrogen bonded to the enzyme active site. In this case as well incoming nucleophile attack is favored when the target amino group is engaged in H-bonding in the cross-linked duplex, where, the exo-cyclic amino group forms hydrogen bond with adjacent guanine due to perturbation in the planar structure of cytosine, while it obstructs the attack when unbound. In guanine, three hydrogen bonds increase the local stability of C-G base pair, making it sterically hindered for the nucleophile attack, pertaining to low yield. Thus, an optimum stability and hydrogen-bonding pattern is required to carry out the photo-cross-link induced cytosine deamination.

Evaluation of role of hydrogen bonding in deamination of 3-cyanovinylcarbazole mediated photo-cross-linked cytosine in DNA duplex

Siddhant Sethi, Minako Ooe, Takashi Sakamoto, Kenzo Fujimoto*

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

Tel: 0761-51-1671, e-mail: kenzo@jaist.ac.jp

(北陸先端大・マテリアル) ○高嶋康晴, 中村重孝, 藤本健造

核酸塩基編集法は遺伝子疾患の治療に対して有効な技術であり、酵素的編集法や化学的編集法が報告されている。特に、3-cyanovinylcarbazole nucleoside(CNVK)などを用いた光化学的な核酸塩基編集法は、光応答性核酸とシトシンの[2+2]光環化反応を経た後、光架橋したシトシンのみが加熱により脱アミノ化することで、部位特異的にシトシンをウラシルに編集することに成功している¹。しかし、本手法は90℃の加熱が必要であり、より緩和な条件下での核酸塩基編集が求められている^{2,3}。そこで本研究では、3-vinylcarbazole nucleoside 誘導体として CNVK、3-carboxyvinylcarbazole nucleoside (OHVK)、3-methoxycarbonylvinylcarbazole nucleoside (OMeVK)、3-carbonylamidevinylcarbazole nucleoside (NH₂VK)の合成を行った。これら光応答性核酸を用いた核酸塩基編集の評価を行うことで、光応答性核酸の官能基が核酸塩基編集効率に与える影響を調べた。

OMeVK 誘導体を Fig. 2 の合成経路に従い合成した。DNA 合成機により、OMeVK 誘導体を導入した oligodeoxynucleotide(ODN)を得た後、Postmodification 法により、OHVK、OMeVK、NH₂VK を含む ODN を調整した。これらの光応答性核酸を導入した ODN は、HPLC で精製した後、MALDI-TOF-MS により同定した。各光応答性核酸を導入した ODN と相補鎖 ODN を4℃下で366 nm の光照射により光架橋させた後、光架橋体を70℃で加熱し、シトシンの脱アミノ化を行った。各光応答性核酸を導入した ODN の核酸塩基編集効率を変性 PAGE により評価した結果、OHVK > CNVK > NH₂VK > OMeVK の順で核酸塩基編集効率が高く、OHVK を導入した ODN の核酸塩基編集効率は CNVK の導入した ODN の1.7倍だった。

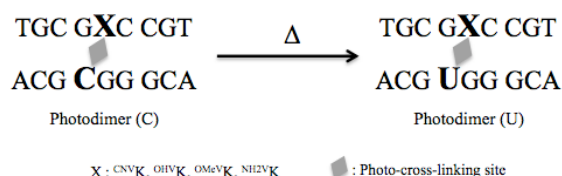


Fig. 1 C → U transition in Photo-cross-linked DNA

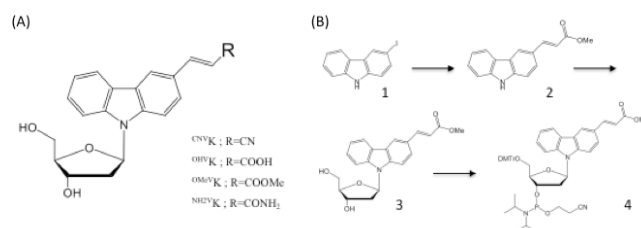


Fig. 2 (A) Structure of 3-vinylcarbazole derivatives (B) Synthetic scheme of OMeVK phosphoramidite

- 1) K. Fujimoto, K. Konishi-Hiratsuka, T. Sakamoto, Y. Yoshimura, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 7545
- 2) K. Fujimoto, K. Konishi-Hiratsuka, T. Sakamoto, Y. Yoshimura, *ChemBioChem*, **2010**, 11, 1661
- 3) K. Fujimoto, D. Futamura, T. Sakamoto, *Chem Lett.* **2013**, 42, 289

Synthesis and evaluation of novel photo-cross-linker toward RNA editing

Yasuharu Takashima, Shigetaka Nakamura, and Kenzo Fujimoto

School of Material Science, Japan Advanced Institute of Science of Technology, 1-1 Asahi-dai, Nomi Ishikawa 923-1292, Japan

Tel: 0761-51-1671, Fax: 0761-51-1671, e-mail: Kenzo@jaist.ac.jp

H15

配列選択性を有した可逆的 DNA/RNA 光架橋反応の開発

(北陸先端大院・マテリアル) ○笹子しのぶ, 川端勇人, 中村重孝, 藤本健造

本研究室で報告している3-cyanovinylcarbazole (CNVK)¹は非常に高い光応答性を有しており、366 nmの光照射を数秒間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jing²や細胞内におけるアンチセンス効果の光制御³などが報告されており、核酸類の操作・検出・制御といった面において非常に有用な手法である。しかし、光開裂反応においては加熱条件下で312 nmの光を照射する必要があり光毒性や熱毒性といった問題点が挙げられるため、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、架橋点周辺を局所的に不安定化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。

新規光開裂反応は、TemplateとPassengerの光架橋体に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(図1)。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の解析により評価した。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ず、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た。また、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も明らかになった(図2)。さらに、CNVKを含むDNAに対して相補的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。⁴

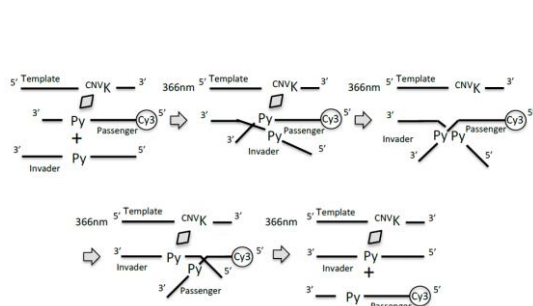


図1 鎖交換反応を用いた新規光開裂法

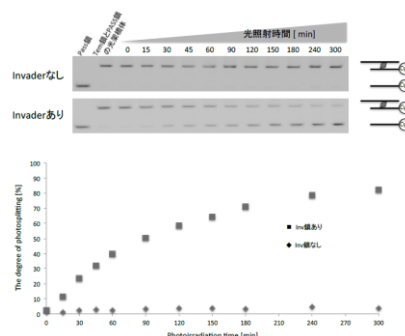


図2 鎖交換反応の有無における開裂率の違い

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.
4. S. Nakamura, H. Kawabata, K. Fujimoto, *ChemBioChem*. **2016**, 17, 1499.

The reversible DNA/RNA photo-cross linking of 3-cyanovinylcalvazole in sequence specificity

Sasago Shinobu, 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, e-mail : kenzo@jaist.ac.jp

(北陸先端大・マテリアル) ○狩野千波, 豊里慧, 中村重孝, 坂本隆, 藤本健造

【緒言】 Fluorescence in situ hybridization (FISH) 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、FISH 用の蛍光プローブに、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シド (CNVK)²を組み込んだ光架橋性蛍光プローブを用いた新たな FISH 法の開発を試みた。CNVK を含むオリゴ DNA は数秒の光照射で相補的 RNA と光架橋し、熱的に不可逆な 2 重鎖を形成する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配列を選択し、これに CNVK を組込んだ 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規 FISH 法の開発に成功した⁴。

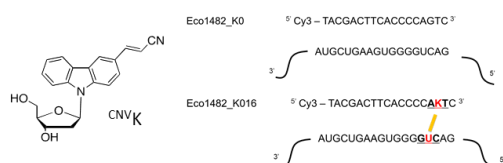


Fig1. 16S rRNAとプローブの結合イメージ

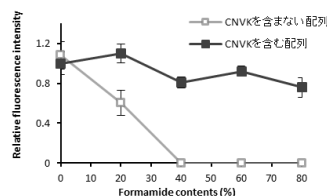


Fig2. 洗浄液中のホルムアミド含有量と細胞あたりの蛍光強度

1) B. M. Fuchs et al., *Appl. Environ. Microbiol.*, **1998**, 64, 4973.

2) Y. Yoshimura, K. Fujimoto, *Org. Lett.*, **2008**, 10, 3227; K. Fujimoto et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 16161.

3) Y. Yoshimura, et al., *ChemBioChem*, **2009**, 10, 1473; T. Sakamoto et al., *Biomater. Sci.*, **2014**, 2, 1154.

4) K. Fujimoto, et al., *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2016** in press

Development of a novel RNA FISH using photo-cross-linking reaction

Chinami Kano, Kei Toyosato, Shigetaka Nakamura, 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

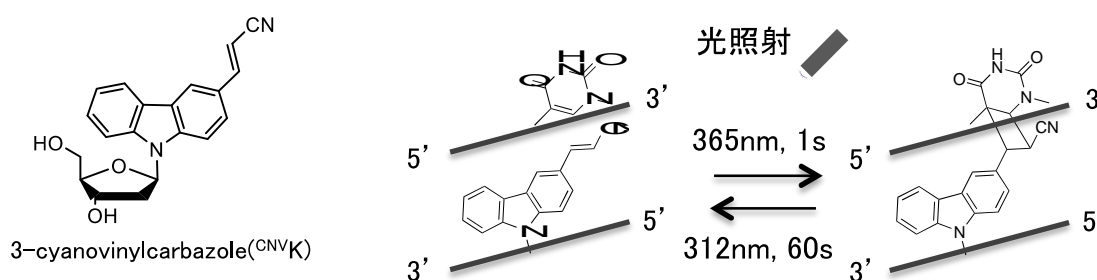
H17

光照射をトリガーとした DNA ナノ構造の構築

(北陸先端大マテリアル) ○長谷川貴司, 中村重孝, 藤本健造

DNA オリガミや DNA tile などをはじめとした DNA ナノ構造は、塩基配列設計技術により、様々な形状を有する構造体を自由に構築することが可能である。また、これら DNA ナノ構造体は一分子計測のプラットフォームや小分子を内包する担体への応用など幅広くその利用法が研究されている。そこで、我々は既に報告している秒単位で架橋可能な 3-cyanovinylcarbazole (^{CNVK})¹ を組み込んだオリゴ DNA (ODN) を用いることにより、光照射をトリガーとした DNA ナノ構造構築が可能なのではないかと考えた。

我々はまず 1 次元的な構造となる DNA 線状構造² の構築を試み、^{CNVK} 含有 ODN の設計後、既存の手法に従い合成を行った。変性 PAGE 解析の結果、線状構造において光照射時間依存的に DNA ナノ構造由来と考えられるバンドの増加が確認された³。次に、2 次元的な平面構造の設計を行った。平面構造に関しては、光照射前には一様に分布していた ODN が、366 nm の光照射により凝集していく様子が共焦点顕微鏡により確認された。さらに、原子間力顕微鏡を用いてそれぞれの構造体を観察した結果、目的とする線状構造及び平面構造を得られていることが確認された。また、^{CNVK} の光架橋反応によって熱的に不可逆な結合を介した DNA ナノ構造であるため、非常に高い熱的安定性を有していた。これらの結果より、光照射をトリガーとした DNA ナノ構造構築に成功したと考えられる。DNA の 1 本鎖-2 本鎖平衡によって制限が課せられる従来の DNA ナノ構造に対し、本研究では光架橋反応の進行によってこの平衡状態を崩すためより大規模な構造体を構築できる可能性があり、DNA ナノ構造研究へのさらなる応用が期待される。



1. Y. Yoshimura, K. Fujimoto, *Org. Lett.*, **2008**, 10, 3227.
2. S. Nakamura, K. Fujimoto, *J Chem Technol Biotechnol.*, **2013**, 89, 1086.
3. S. Nakamura, K. Fujimoto, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **2014**, 24, 485.

Development of photo-triggered construction of DNA nanostructure. (School of Materials Science, Japan Advanced Institute Science and Technology) [Takashi, Hasegawa](#); Nakamura, Shigetaka; 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, e-mail : kenzo@jaist.ac.jp

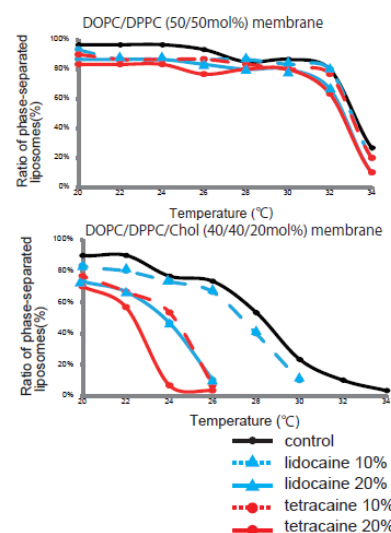
(JAIST マテリアル) ○菅原恒, 下川直史, 高木昌宏

<背景・目的>

近年、不明瞭だった局所麻酔薬(LA)の作用メカニズムに、生体膜脂質との相互作用を介した間接的メカニズムが提唱されている。生体膜中のラフトと呼ばれる領域には、局所麻酔薬が作用するチャネルタンパクなどが局在するとされ、ラフトの物性変化と LA の機能との関連が示唆されている。本発表では、LA の添加による(a)飽和脂質 DPPC と不飽和脂質 DOPC の二成分系、およびコレステロール(Chol)を加えた三成分系のリポソーム膜表面に形成される相分離構造の熱安定性が変化を、蛍光顕微鏡を用いて観察した。(b)DPPC および DPPC/Chol 膜の流動性の変化を蛍光色素 laurdan の蛍光強度から算出される GP 値をもとに解析した。(c)DPPC 膜および DPPC/Chol 膜の熱挙動の変化を、示差走査熱量測定(DSC)によって解析し、LA と生体膜との相互作用の実態と、生体内のシグナル伝達との関連を考察した。

<結果・考察>

局所麻酔薬の添加によって (a)二成分系膜のドメイン形成に有意な差は見られなかったが、Chol を含む 3 成分系膜のドメイン形成には変化が見られた。(b)DPPC 膜、DPPC/Chol 膜は、コントロール系よりも低い温度で高い流動性を獲得する事が解った。(c)DPPC 膜、DPPC/Chol 膜ともにより低い温度で相転移する事が解った。以上の事から、局所麻酔薬の添加は単相膜においては Chol の有無に関わらず膜中へと入ることが出来るが、多相膜においては Chol が存在する場合にラフト模倣構造である膜の相分離構造に入り込み、熱に対する安定性を低くすると考えられる。



Decrease of thermos stability of membrane phase-separation induced by addition of local anesthetics

Ko Sugahara, Naofumi Shimokawa, Masahiro Takagi

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

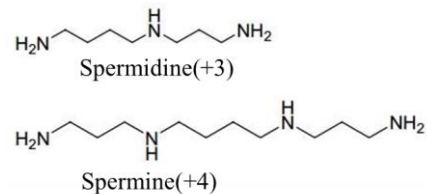
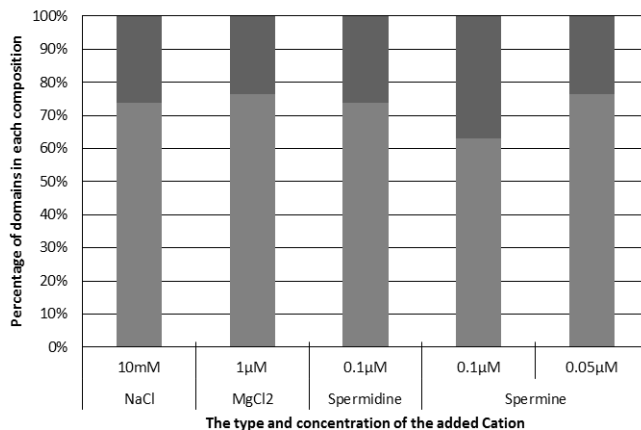
Tel: 0761-51-1650, Fax: 0761-51-1525, e-mail: koblack0083@jaist.ac.jp

(北陸先端大マテリアル) ○古田一夢, 下川直史, 高木昌宏

【背景】細胞膜の構造は様々な脂質分子で構成された二分子膜であり、膜面上でコレステロールと飽和脂質に富んだ脂質ラフトを形成していると考えられている。脂質ラフトは物理的には相分離構造と呼ぶことが出来、このラフトの存在が信号伝達や膜輸送などに重要な役割を担っていると予想されている。特に近年、負電荷脂質を含む脂質膜での静電相互作用を考慮に入れた相分離に関する研究が行われてきている[1]。我々は荷電脂質膜に添加するカチオンとして、金属イオンのみならず、カチオン性ペプチドであるポリアミン類にも注目した。ポリアミン類はDNAとの相互作用についてよく知られているが、荷電脂質膜との相互作用に関する研究は少なく、金属イオンとは異なる振る舞いを示す可能性がある。そこで本研究では、添加するカチオンの価数・サイズを変化させ負電荷脂質膜での相分離挙動を蛍光顕微鏡により観察した。

【実験方法】負電荷不飽和脂質(DOPG)と中性飽和脂質(DPPC)を混合し、静置水和法を用いてリポソームを作成した。この負電荷脂質膜に、1価(NaCl)、2価(MgCl₂)の金属イオン及び3価(Spermidine)、4価(Spermine)のポリアミンを加えた際の相分離構造の変化を、室温にて蛍光顕微鏡で観察した。

【結果】室温で一相状態であるDOPG/DPPCの2成分系へ、多価のカチオンであるMgCl₂やポリアミンを添加した際、一価のNaClに比べ1万分の1以下の非常に低い濃度でも相分離が観察された。これにより、多価カチオンには電荷の遮蔽効果以外に、荷電脂質との強い引力が存在し、相分離を形成することが示唆された。また、相分離を引き起こす濃度にMgCl₂とポリアミンとで違いが見られ、相分離の形成はカチオンの価数だけでなく、電荷密度も重要な要素となっていると考えられる。



図左 添加したカチオンの違いによるドメインの変化 (DOPG/DPPC=75:25)

図右 ポリアミン類の構造

[1] H. Himeno, N. Shimokawa, S. Komura, D. Andelman, T. Hamada, M. Takagi, *Soft Matter*, **10**, 7959 (2014).

Phase separation by addition of multivalent cation in negatively charged lipid membranes

Kazumu Furuta, Naofumi Shimokawa, Masahiro Takagi

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

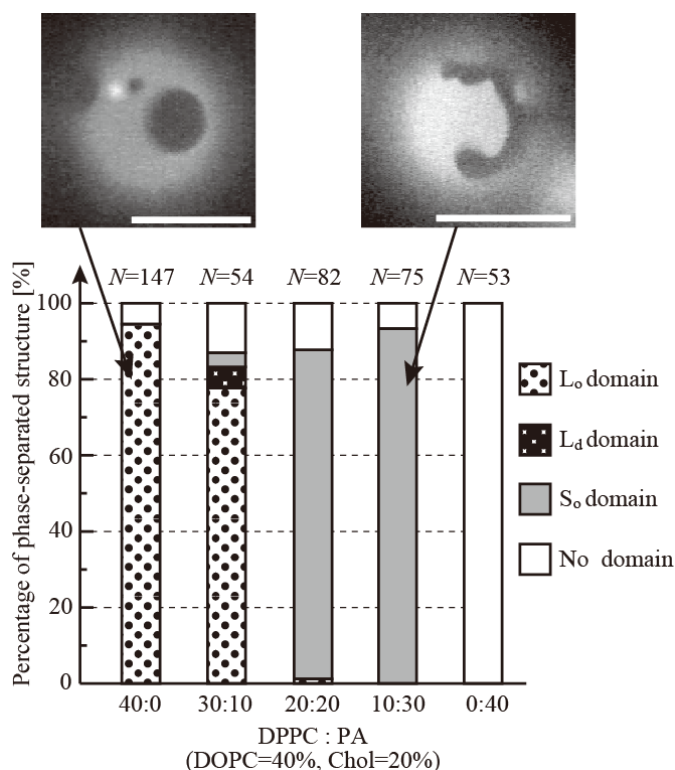
Tel: 0761-51-1656, e-mail: takagi@jaist.ac.jp

(北陸先端大マテリアル) ○大井克仁, 下川直史, 高木 昌宏

【背景】リン脂質分子から成る二重膜構造は生体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[1]。相分離現象は脂質膜の組成によって大きく影響される。生体膜の組成は摂取する食品により変動を受け、特にコレステロールや脂肪酸は健康面や疾患などとの関わりから重要視されている。そこで、我々は脂肪酸の脂質膜への影響を考察するために各種脂肪酸、特に飽和脂肪酸を添加した脂質膜での相分離を蛍光顕微鏡により観察した。

【実験方法】中性飽和脂質(DPPC)、中性不飽和脂質(DOPC)、コレステロール(Chol)から成る系へ飽和脂肪酸であるパルミチン酸をはじめ、鎖長の異なる飽和脂肪酸を加え、静置水和法により脂質膜を作製した。相分離構造を蛍光顕微鏡で観察するために不飽和脂質を染色する Rhodamine-DHPE を用いた。

【結果・考察】通常、DOPC/DPPC では固体秩序(S_o)相と液体無秩序(L_d)相の相分離、そこに Chol を加えた系では液体秩序(L_o)相と L_d 相の相分離が観察される。DPPC の代わりにパルミチン酸を徐々に添加したところ、 L_o 相から S_o 相へと変化していくことがわかった。これは、パルミチン酸の添加により Chol が L_o 相から排除され、 S_o 相 が形成されることを示している。同じ飽和脂肪酸でパルミチン酸よりも炭素数が少ない脂肪酸を添加し相挙動を観察し、パルミチン酸添加時の相分離挙動と比較し、飽和脂肪酸・脂質間相互作用がドメイン形成に与える影響を議論する。



図：(上) パルミチン酸を含まない系で作られる丸い L_o ドメインと、パルミチン酸により形成した S_o ドメインの顕微鏡画像。スケールバーは $10\mu\text{m}$ 。
(下) 顕微鏡観察より作成した相図。

参考文献

[1] K. Simons and E. Ikonen, *Nature*, **387**, 569 (1997).

Phase separation in fatty acids containing lipid membranes

Katsuhito Ooi, Naofumi Shimokawa, Masahiro Takagi

School of Materials Science, Japan Advanced Institute of Science and Technology

Ishikawa 923-1292, Japan

Tel: 0761-51-1525, Fax: 0761-51-1525, e-mail: s1530006@jaist.ac.jp

H21

シリングアルデヒド分解菌を用いた 2-ピロン-4,6-ジカルボン酸の生産

(福井高専・環境システム工学専攻) ○久島惇, 高山勝己
(長岡技術科学大学・生物機能工学専攻) 上村直史

1. 諸言

木材の構成成分の三割を占めるリグニンには主な有効利用法がなくほとんどが熱源としてしか利用されていない。このリグニンを有効利用する方法を確立することができれば循環型社会の形成に大きく貢献するものと大きく期待されている。2-ピロン-4,6-ジカルボン酸 (PDC) は、伸縮性フィルムや耐熱性ポリマーなどの生分解性ポリマーの原料として利用されている。 *Sphingobium* sp. SYK-6 株は、リグニンを酸化分解することで得られるシリングアルデヒド (SALD) を分解し、PDC を生産する菌として現在注目されている。しかし、この SYK-6 株は高濃度の SALD 存在下では菌体の代謝等に悪影響がでてしまうのが現状である。そこで、本研究では高濃度の SALD 存在下で生育が可能かつ、PDC を生産することができる菌をスクリーニングすることを目的とした。

2. 実験

SALD から PDC までの代謝スキームは、図 1 のようになると考えられている。

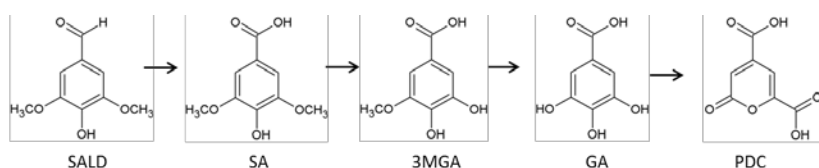


図 1. SALD 代謝経路

はじめに、福井県と石川県内の様々な場所から表層土を採取し、リン酸バッファーに懸濁した。その後、20 mM の SALD 含有の LB 固体培地で培養した。コロニーが確認できたものから SALD の濃度を上げた LB 固体培地に順次植菌し、高濃度の SALD 存在下でも生育が可能な菌を見つけた。TLC と UPLC-MS を用いて、図 1 のような代謝経路で目的物を生産しているか、スクリーニングによって得られた菌に対し SALD 分解能の評価を行った。

3. 結果と考察

79 個の表層土サンプルに対してスクリーニングを行ったところ、No.29,34,61 の 3 つが高濃度の SALD を含む LB 培地でコロニーを観測された。この 3 種類のサンプルと、菌体を含まないコントロールに対して UPLC-MS で分析を行った結果、コントロール以外は、SALD から SA までは比較的速く変換されているが、SA から 3MGA までの変換が律速であり、20 日間では 3MGA までしか生成されないことが分かった。また、この 3 種類のサンプルの中で、No.29 が最も高い SALD 代謝能を有している可能性があることが分かった。

Screening of bacteria producing 2-pyrone-4,6-dicarboxylic acid from syringaldehyde

Atsushi Kushima, Katsumi Takayama

Fukui National College of Technology, Geshi, Sabae, Fukui 936-8507, JAPAN

Tel: 0778-62-8294, Fax:0778 -62-8314, e-mail:takayama @fukui-nct.ac.jp

(福井工業高等専門学校 環境システム工学専攻) ○桂田康平, 高山勝己
(神戸大学大学院 科学技術イノベーション研究科) 石井純

1. 緒言

黄色ブドウ球菌 (*Staphylococcus aureus*) の Protein A 由来である Z domain の二量体に加え, E domain の初めの 6 アミノ酸を含む人工的遺伝子 EZZ を出芽酵母 (*Saccharomyces cerevisiae*) BY4741 株の表面に発現させるプラスミドとして, pFGK1426-EZZ (PGK1 promoter) を構築した. このプラスミドと既存の EZZ 発現プラスミドである pUMGPZZ (GAPDH promoter), pGUZZ (GAL1 promoter) における発現の比較を行い, 新たな免疫吸着材としての応用について検討した.

2. pFGK1426-EZZ の構築

pGEM-EZZ をテンプレートとして PCR 法により EZZ 遺伝子を増幅した. PCR 産物を精製し, Sal I と Avr II で制限酵素処理を行い, アガロース電気泳動後, 目的とするゲル断片から EZZ DNA インサートを回収した. 同様にベクターである pFGK1426 も Sal I と Avr II で制限酵素処理し, ゲル抽出を行い, ライゲーションにより pFGK1426-EZZ を構築した. (図 1)

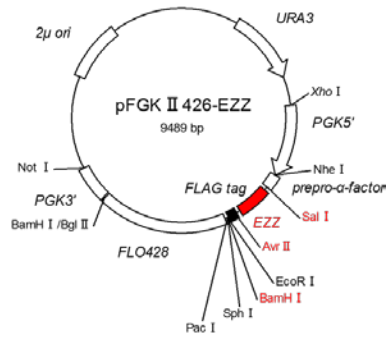


図 1 pFGK1426-EZZ マップ

3. EZZ タンパク質発現量評価

各発現酵母を FITC conjugate 抗体と反応させ, フローサイトメーターによる蛍光強度測定により EZZ タンパク質の発現量を間接的に見積もり, 比較を行った. (図 2)

pFGK1426-EZZ の蛍光が最大になるのはおよそ 24 h~48 h 程度と比較的早い段階であると判断された. 他のプラスミドと比較すると, pGUZZ の方がより短時間で高い活性を示している. しかし, GAL1 promoter は発現誘導の条件が複雑であるため, スケールの拡大によりコストの増加が懸念される. よって免疫吸着剤等への応用には, pGUZZ と同程度の活性が得られる, pFGK1426-EZZ が適していると判断した.

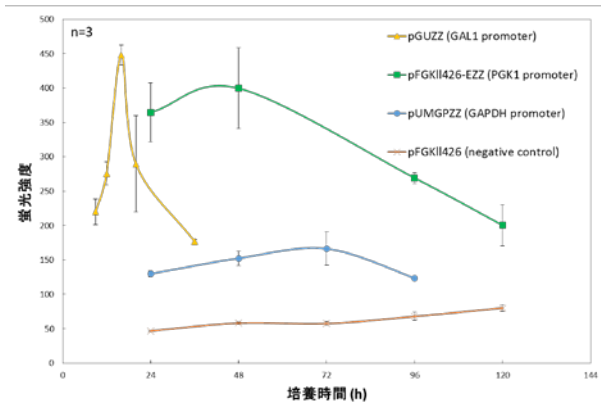


図 2 時間変化における蛍光強度測定

Detection of the protein-protein interaction using Z-Fc surface displayed *S.cerevisiae*

Kohei Katsurada, Katsumi Takayama

Fukui National College of Technology, Geshi, Sabae, Fukui 936-8507, Japan

Tel: 0778-62-8294, Fax:0778 -62-8314, e-mail:takayama @fukui-nct.ac.jp

(金沢工業大学) ○松井矯, 土佐光司

1. 緒言

近年、マイクロリアクターを用いてのバイオディーゼル(BDF)製造が研究されている。しかし、既報で用いられているのはヒマワリ油や大豆油である。そこで、本研究では非食用であるジャトロファ油を用いての BDF の製造を行った。その際に油中に含まれている発がんプロモーターであるホルボールエステルの変化を分析した。

2. 実験方法

脱ガム、脱酸処理を終えたジャトロファ油と 1 wt% のメタノール/KOH 溶液を 60 °C の温浴に浸したマイクロリアクターに通した。油とメタノール溶液を流量 4.1 mL/h と 8.2 mL/h で、反応時間を 100 s に調節して反応させた。反応後の油層はシリンジフィルターを通し、高速液体クロマトグラフィーで分析し、油層中のホルボールエステル量と脂肪酸メチルエステル(FAME)量を求めた。

3. 実験結果

原油 4.0 g あたりのホルボールエステルの量を図 1 に示す。原料油に比べてホルボールエステルがどちらも 90 % 以上減少し、4.1 mL/h の方が 8.2 mL/h 減少した。図 2 に各流量の FAME 生成量を示す。FAME は多く生成された方がホルボールエステルの減少が大きくなった。

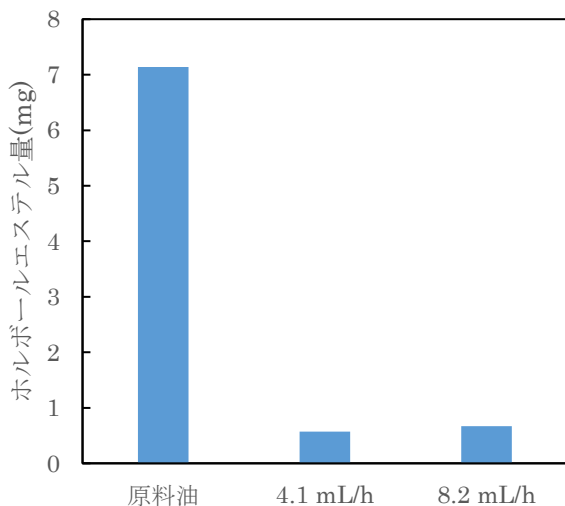


図 1 各油層のホルボールエステル量

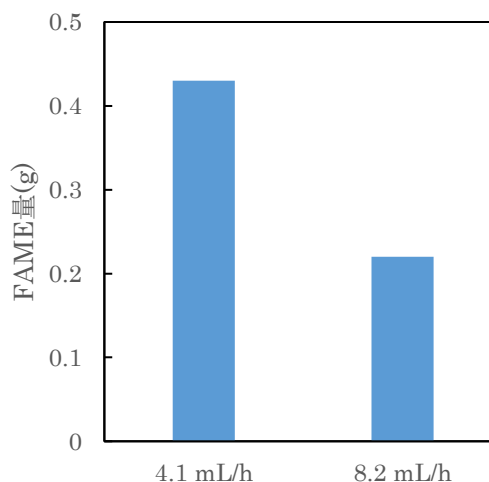


図 2 各流量の FAME 量

Production of Bio Diesel Fuel by Flow Micro Synthesis

Tadashi Matsui, 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)¹・富山大環安推セ²・富山高専³)○公地 雄大¹, 長田 幸子¹,
松本 裕一郎¹, 倉光 英樹¹, 田口 茂¹, 宮武 滝太², 千葉 元³, 波多 宣子¹

【緒言】富山湾沿岸では、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 (2 mg O₂/L) をしばしば超過し、同時に植物プランクトンの指標であるクロロフィル a の値も高くなる傾向が見られた(図 1)。そこで本研究では富山湾沿岸海域の有機汚濁を懸濁物質 (SS) の蛍光 X 線分析(XRF)から探った。また、XRF を用いたアルミニウム(Al)の定量法を開発し SS の由来の解析を試みた。

【実験】調査概要: 富山湾沿岸海域 9 地点 (St.1~St.9), 流入河川(小矢部川, 庄川, 神通川, 常願寺川)の下流において 1~2 ヶ月に一度表層水を採水した。

測定項目: 海水試料の COD, リン, 窒素, ケイ酸について測定した。海水, 河川試料の水温, 電気伝導度, クロロフィル a, 懸濁態の Al, Si について測定した。

【結果と考察】Al の定量法: XRF で測定する利便性から膜捕集法を選択した。キレート試薬としてアルミノ

ン, クロムアズロール B を検討し, 以下の操作を確立した。まず, Al をアルミノ錯体としたのち, ゼフィラミンを加え混合セルロースエステル製 MF に捕集し XRF で測定した。このことにより作成した検量線を用いて蛍光強度を濃度に変換した。

SS の解析: 富山湾における春季 (5 月) と夏季 (8 月) の懸濁態 Si, クロロフィル a の濃度分布, 富山湾および主要河川の懸濁態 Al

の濃度分布を図 2 に示す。富山湾内の懸濁態 Si は春季, 夏季共に高い値を示した。懸濁態 Al は夏季に比べ春季の方が高い値を示した。クロロフィル a は春季に比べ夏季の方が高い値を示した。流入河川の懸濁態 Al は夏季にはほとんど検出されなかったが, 春季においては高い値を示した。また, 夏季において, 懸濁態 Si の高い地点とクロロフィル a の高い地点が一致していた。これらのことから, 夏季に懸濁態 Si が高いのは, Si を含む殻を持つケイ藻によるものであると考えられる。春季に存在する懸濁態 Si は雪解け水などによって陸域から流入したものであると考えられる。以上のように Al の定量を通して SS の由来を推定することができた。

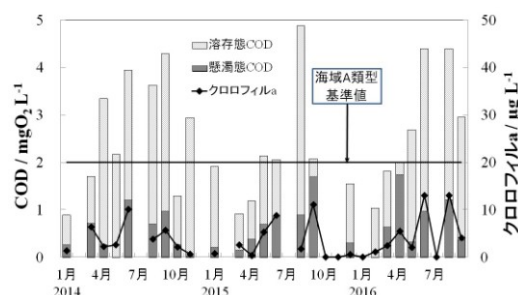


図 1. 富山湾沿岸域の COD およびクロロフィル a の季節変化

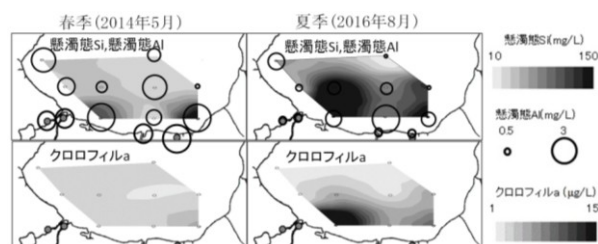


図 2. 富山湾における懸濁態 Si, 懸濁態 Al およびクロロフィル a の濃度分布

Investigation of Organic Pollution of Toyama Bay via Fluorescent X-ray Spectroscopy

Takahiro Kohchi, Sachiko Osada, Yuichiro Matsumoto, Hideki Kuramitz, Shigeru Taguchi, Ryuta Miyatake, Hajime Chiba, Noriko Hata

Graduate School of Science and Engineering (Sci. Div.), University of Toyama, 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)) ○萩原 萌, 柴田歩実, 藤成広明, 波多宣子, 倉光英樹, 田口 茂

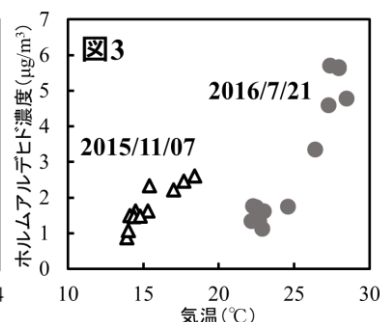
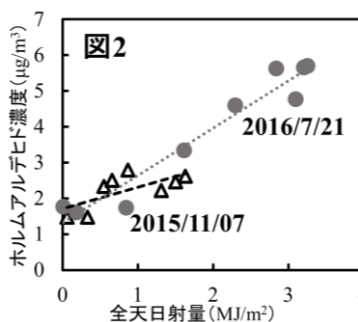
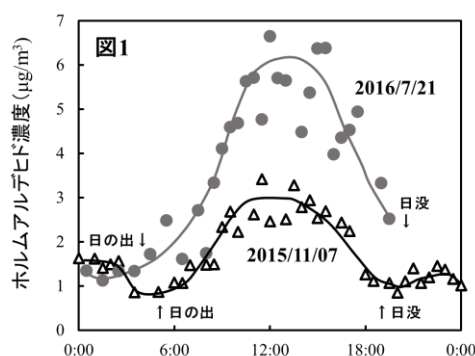
【はじめに】ホルムアルデヒド (HCHO) は発癌性があり, さらにシックハウス症候群の原因物質である。全国の雨水において水道水基準 (0.08ppm) を超える HCHO が日常的に観測されている。HCHO は反応性が高く, 大気中で光化学反応の中心的な役割をしている。大気中の HCHO の由来には自然・人間活動における直接的な排出 (一次排出) と, 光化学反応による他の化学物質からの生成 (二次生成) がある。本研究は, HCHO 濃度の日変化を異なる季節で測定して, HCHO が二次生成する気象条件や他の化学物質の濃度との関係を明らかにすることを目的とした。

【調査地点・サンプリング・測定法】富山大学理学部, 富山湾, 立山室堂, 八方尾根で調査した。サンプリングは 30 分間隔で各 1 時間ずつ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 (DNPH) 誘導体としてカートリッジに捕集した。これをアセトニトリルで溶出後, HPLC によって測定した。また, 気象データは現地測定 (気温, 湿度, 気圧, UV 強度など) のほか, 気象庁のデータ (全天日射量) を採用した。

【結果と考察】HCHO の日変化と季節変化: 季節ごとの日変化の測定例として, 2015 年 11 月と 2016 年 7 月の富山大学における測定結果を図 1 に示す。

いずれの場合も HCHO 濃度は日の出とともに急に上昇し, 正午付近で最大となり, その後は減少し, 夜間も緩やかに減少した。7 月の方が 11 月よりも終日濃度が高かった。図 2 に午前中の光の強度 (全天日射量) と濃度の関係を示したが, 季節による違いを光の強度だけでは説明できない。そこで気温との関係を調べたところ (図 3), 濃度は 25°C 付近から急激に上昇することが分かった。

【まとめ】濃度の日変化や季節変化に関わる要因として, 光の強度の他に気温が重要であることを明らかにした。異なる測定点や測定日の結果や他の化学成分濃度との関係を解析して, HCHO 濃度の日変化や季節変化のシミュレーションを検討中である。



Diurnal and seasonal variations of the concentration of atmospheric formaldehyde.

—In the area of Toyama and Nagano prefectures.—

Hagiwara Moe, Shibata Ayumi, Hiroaki Fujinari, Noriko Hata, Hideki Kuramitz, and Shigeru Taguchi

Department of Environmental Biology and Chemistry, University of Toyama, Toyama 930-8555, Japan

Tel: 076-445-6666, Fax: 076-445-6666, e-mail: taguchi@ems.u-toyama.ac.jp.

(明大院理工¹・明大理工²) ○菱田大允¹, 本多貴之², 宮腰哲雄²

1. 緒言

本研究では、乾燥性や利便性の低い未利用漆を防錆塗料として利用するため、その漆の改質法や熱硬化条件の検討を行っている。これまでの研究から、錆の進行を進める要因として、漆膜の高分子鎖間の空隙に水分子が入り込むことで生じる膨潤による膨れが考えられている。本発表ではこの抑制のため、充填剤としての機能が期待される Polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) を加えた改質を試み、その漆塗膜の防錆性評価を行ったので報告する。

2. 実験及び結果

試料にはニーダーミキサーにより水分量を 5wt% 未満とした改質裏目漆液にメチルシリケート 51 を 10wt% 加え、30 分攪拌することで調製したメチルシリケート 51 添加改質裏目漆液を使用した。この調製した試料には POSS (a) を 5wt%、POSS (b) では 2wt% 添加したそれぞれの漆液にトルエンを漆に対し、200wt%、300wt% を加え、希釈溶液を調製した。それに冷間圧延鋼板 (SPCC-SD) に浸漬塗布を行い、200 °C、10、15min の条件で塗装した。また硬化後に再度浸漬塗布と熱硬化を繰り返し、4 層塗膜を作製した。1-3 層は POSS 無添加 500wt% 希釈溶液、4 層目はそれぞれ

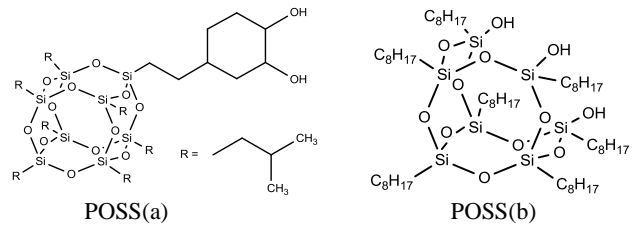


Figure Structure of additive

Table Film properties of each reformed lacquer for SPCC-SD

Entry	Sample	Degree of dilution layer				Heating time [min]	PSST Thickness [h]	Thickness [μm]	Pencil ⁴⁾ hardness	Adhesion	Lightness and color ⁵⁾			
		1	2	3	4						L*	a*	b*	G
1	Reformed lacquer	5 ¹⁾				15	32.0	14.2	4H	0/100	0.53	0.10	0.25	101.3
2	Reformed lacquer + POSS(a)	6 ¹⁾		3 ²⁾		10	40.0	14.8	H	0/100	0.49	0.03	0.07	95.0
3		4 ²⁾		50.6		12.3	2H	0/100	0.65	0.16	0.12	93.4		
4		3 ²⁾		24.0		14.6	4H	0/100	0.43	0.03	0.11	100.3		
5	Reformed lacquer + POSS(b)	6 ¹⁾		4 ²⁾		15	28.0	10.6	5H	0/100	0.47	0.51	0.02	100.0
6		3 ³⁾		40.0		14.0	H	0/100	0.56	0.17	0.13	91.7		
7		4 ³⁾		40.0		11.8	H	0/100	0.77	0.45	0.29	92.3		
8	Reformed lacquer + POSS(b)	6 ¹⁾		3 ³⁾		15	24.0	12.4	H	1/100	0.51	0.09	0.12	98.8
9		4 ³⁾		24.0		10.1	H	0/100	0.45	0.62	0.08	98.8		

1) Methyl silicate 51 10wt%. 2) Methyl silicate 51 10wt% + POSS(a) 5wt%. 3) Methyl silicate 51 10wt% + POSS(b) 2wt%.

4) Hardness: measured by pencil hardness test. 8H-F3-HB-B-6B.

5) L*: Lightness, a*: +red/-green, b*: +yellow/-blue measured on spectro-gauge 45/0 (Gardner).

の POSS 添加 200wt%、300wt% 希釈溶液を使用した。調製した漆塗膜には促進塩水試験 (PSST)、膜厚測定、鉛筆硬度試験、碁盤目試験、色差光沢度測定を行った (Table)。色差光沢度測定の結果から、全試料の L*, a*, b* 値は 0 に近く、G 値は 90-100.0 程度を示した。この結果より、各試料の塗膜は高光沢で黒味のある塗膜の形成を確認した。促進塩水試験の結果から、Entry 2, 3, 6, 7 は、平均 40.0 時間以上の耐食性が示され、Entry 1 よりも高い耐食性を示した。

3. 結言

全ての塗膜は、黒味のある高光沢な塗膜を形成した。200°C、10min の熱硬化条件において、POSS を添加した改質裏目漆塗膜は、POSS を加えていない塗膜よりも高い耐食性を示した。

Reforming research and coating film evaluation of unused lacquer for the corrosion resistance improvement

Hiromitsu Hishida, Takayuki Honda, Tetsuo Miyakoshi

Applied Chemistry, Graduate School of Science and Technology, Meiji University, Japan

Tel: 044-934-7212, e-mail: ce54034@meiji.ac.jp

(金沢工業大学) ○今井敦也, 小林愛, 土佐光司

1. はじめに

漆には抗菌性があるとされ、抗菌性評価のための研究がなされてきた。それらの研究では、JIS Z 2801 に基づいたフィルム密着法によって抗菌試験が行われている。試料が液体と接する場合、試料と液体との接触面が大きいシェークフラスコ法のほうが、抗菌性を評価することに適しているといえる。しかし、既存の研究ではシェークフラスコ法を用いての漆の抗菌性評価は行われていない。そこで、シェークフラスコ法によって漆の抗菌試験を行った。

2. 実験方法

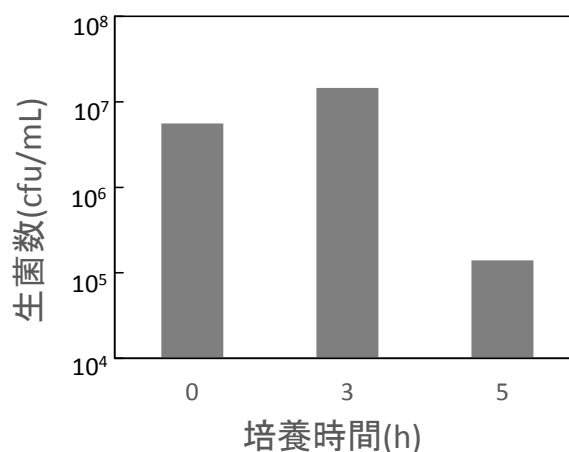
試料は、日本スギの木片(大きさ: 20×20×10 mm)に漆を塗抹したものを使用した。試料はエタノールで表面を拭き、滅菌処理を行った。抗菌試験に使用する細菌として、大腸菌(*Escherichia coli*)を用いた。

抗菌試験の方法としてシェークフラスコ法を用いた。シェークフラスコ法は菌液に試料を浸し、フラスコ内で振盪し、菌の濃度変化を調べる方法である。三角フラスコ内に、濃度 0.5% に希釈した普通ブイヨン(NB)培地を 200mL 用意した。NB 培地に大腸菌を接種し、これを試験菌液とした。試験菌液に試料を入れ、 $36\pm 1^{\circ}\text{C}$ に温度を保ち、85 rpm の速度で振盪した。0、3、5 時間後の試験菌液中の生菌数を測定した。

抗菌試験における生菌数の測定は、ES コリマーク寒天培地上で $36\pm 1^{\circ}\text{C}$ 、24 時間培養した後、シャーレ内に形成されたコロニー数から原液 1mL 中の生菌数を算出した。

3. 実験結果および考察

得られた生菌数と時間との関係を図 1 に示す。3 時間後において、生菌数がわずかに増加した。しかし、5 時間後には著しく生菌数が減少した。このことから、試験菌は 1/500NB 培地のなかで増殖したが、その後、試料に塗抹した漆の抗菌作用によって減少していったことが考えられる。また実験では生菌数の大きな変化がみられたため、シェークフラスコ法を用いた抗菌試験によって、十分に木片の抗菌性評価が行えるということがわかった。



Evaluation of Antibacterial Ability of Urushi by Shaking Flask Method

Atsuya Imai, Maria Kobayashi, Koji Tosa

Department of Applied Chemistry, Kanazawa Institute of Technology, Ishikawa 921-8501, Japan

Tel: 076-248-9426, Fax: 076-294-6713, e-mail:tosa@neptune.kanazawa-it.ac.jp

発行：公益社団法人日本化学会 近畿支部
〒550-0004 大阪市西区靱本町 1-8-4
大阪科学技術センター

発行日：2016年11月14日