平成２９年度

北陸地区講演会と研究発表会

要旨集

平成２９年１２月１日（金）

石川ハイテク交流センター

主催　日本化学会近畿支部

共催　北陸先端科学技術大学院大学

平成 29 年度北陸地区講演会と研究発表会

主催　日本化学会近畿支部

共催　国立大学法人北陸先端科学技術大学院大学

後援　近畿化学協会

日時 12 月 1 日（金） 13 時―17 時 10 分

会場　石川ハイテク交流センター

（〒923-1211 石川県能美市旭台２丁目１番地）

講演会：13:00-15:10

研究発表会：15:30-17:10

交通　北陸鉄道石川線鶴来駅より JAIST シャトルバス（約 10 分、無料）にて「ハイテク交流センター前」下車。駐車場は十分にございます。

スケジュール（敬称略）

実行委員長挨拶（13:00-13:10） 北陸先端科学技術大学院大学 総括理事・副学長 寺野稔

特別講演１; S01（13:10-14:10）日本化学会会長　中部大学　分子性触媒研究センター長・総合工学研究科長 山本尚　「民族性と科学技術のジレンマ」

特別講演２; S02（14:10-15:10）日本化学会近畿支部長　大阪大学大学院工学研究科応用化学専攻　桑畑進　「蒸発しない液体（イオン液体）を用いた真空液体化学の創成～ナノ材料の創成と分析を中心に～」

ポスター発表

15:30-16:15 （奇数番号）、16:25-17:10（偶数番号）

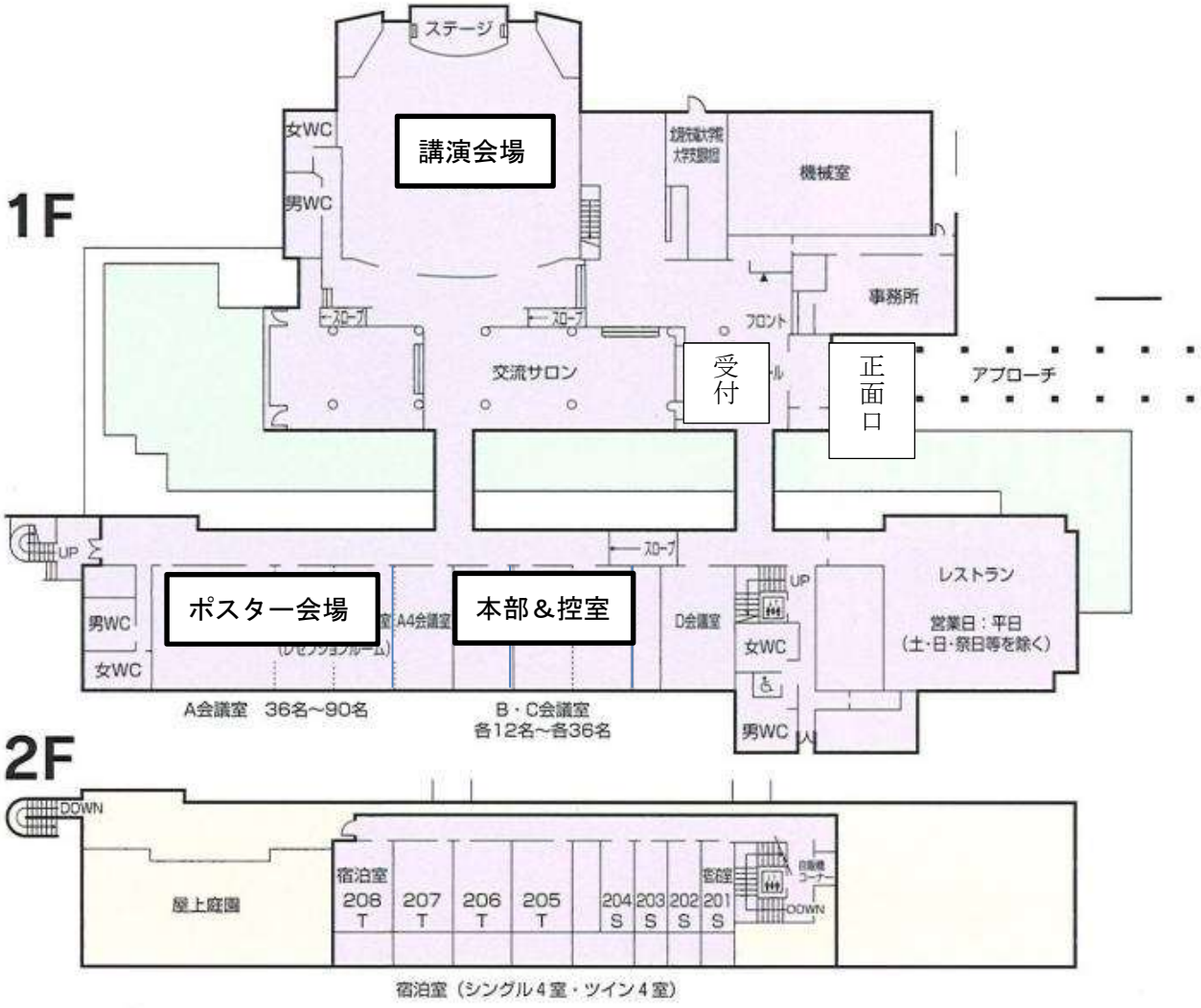
（北陸先端大の学内発表のみ、前半/後半でポスターの貼り替えをお願いいたします）

ポスターサイズ：Ａ０縦（縦 1189mm x 横 841 mm）

平成 29 年度日本化学会近畿支部北陸地区講演会と研究発表会

主催　日本化学会近畿支部
開催日　2017 年 12 月 1 日（金）
会場　石川ハイテク交流センター（石川県能美市旭台 1-2）

石川ハイテク交流センター会場配置図



＊学会会場は１Ｆのみです。

A. 物理化学

A01　オクタンジホスホン酸イミダリウム結晶のプロトン伝導性 （金沢大理工）○森本郁也，畝 亮太，雨森翔悟，井田朋智，水野元博

A02　四角酸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　グラフェン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

A04　市販のニッケル微粉より調製した酒石酸修飾ニッケル触媒による 3-オキソカルボン酸エステルの水素化---エナンチオ面区別過程におけるエンタルピー・エントロピー補償則 （富山大院理工）○大澤 力，若杉昌弘

A05　メソポーラスアルミナ担持ニッケル触媒によるメタンの二酸化炭素リフォーミング反応 （富山大院理工）○奥野竜也，大澤 力

A06　ゼオライト転換法による CHA 型ゼオライトの合成と水素吸着特性の評価 （富山大院理工，富山大水素研セ）○中森拓実，田口 明

A07　湿度管理下における金属-有機配位結合性薄膜の合成 （北陸先端大）○松澤俊孝，小野祐太郎，長尾祐樹

A08　チオエステル側鎖を有する刺激応答性カチオン界面活性剤の会合挙動 （金沢大理工）○新井菜央，淺川 毅，太田明雄，淺川 雅

A09　2 色 2 レーザー光を用いたスピロピラン/シクロデキストリン包接錯体の光イオン化（福井工大院工）○矢野 篤，竹下達哉，田中智一，原 道寛

A10　レーザー光を用いた各種シクロデキストリン共存下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，田中智一，原 道寛

A11　シクロデキストリン水溶液中におけるピレン誘導体の2光子イオン化（福井工大院工）○上松伯章，佐々木美緒，竹下達哉，原 道寛

A12　シクロデキストリン共存下における 2T-NATA のレーザー光イオン化 （福井工大環境情報，福井工大院工）○吉田章恵，上松伯章，佐々木美緒，竹下達哉，原 道寛

A13　レーザー光照射によるシクロデキストリン共存下アゾベンゼンの光イオン化 （福井工大環境情報，福井工大院工）○桑瀬篤志，上松伯章，佐々木美緒，竹下達哉，原 道寛

A14　レーザーパルスを用いたシクロデキストリン共存下におけるジフェニルアセチレンの光イオン化 （福井工大環境情報，福井工大院工）○鳥取 央，上松伯章，佐々木美緒，竹下達哉，原道寛

A15　2 レーザー光照射によるシクロデキストリン共存下ベンゾチオフェン系ジアリールエテン誘導体の光イオン化 （福井工大環境情報，福井工大院工）○箕﨑知香，矢野 篤，竹下達哉，原 道寛

A16　セバシン酸イミダゾリウム結晶のプロトン伝導と分子運動 （金沢大理工）○平松歩美, 成瀬　真仁, 山岸 諒, 雨森翔悟, 井田朋智, 水野元博

C. 分析化学

C01　九谷ダムおよび上流域の水質調査 （金沢工業大）○渡辺大志, 福田涼太, 土佐光司

C02　コーヒーポリフェノールの抗酸化反応機構 （金沢大院自然科学）○中嶋佑吾, 一谷正己, 本田光典, 国本浩喜

C03　有機イオン会合体の自発的相分離を利用する亜硝酸イオン濃縮法の開発と環境水への応用 （富山大院理工）○伊藤 慶, 公地雄大, 岡崎琢也, 佐澤和人, 田口 茂, 倉光英樹, 波多宣子

C04　水相から生成する有機イオン会合体相抽出による微量ビスフェノールＡおよびエストロゲンの濃縮/HPLC/電気化学検出法の開発 （富山大院理工）○片桐咲良, 公地雄大, 岡崎琢也, 佐澤和人, 田口 茂, 倉光英樹, 波多宣子

C05　海水および河川水中の懸濁物質の蛍光 X 線分析から富山湾の有機汚濁を探る （富山大院理工, 富山大環安推セ, 富山高専）○水本泰輔, 公地 雄大, 岡崎琢也, 佐澤和人, 倉光英樹, 田口 茂, 宮武滝太, 千葉 元, 波多宣子

C06　恒温培養による弥陀ヶ原湿原土壌の化学的特性変化 （富山大院理工）○久保田大樹, 波多宣子, 倉光英樹, 佐澤和人

C07　超分子型固相抽出材を用いた排水中 Se の *in situ* 分析法の開発 （金沢大院自然, 福島県環境創造センター, GL サイエンス）○宮口真帆, 澤井 光, 古庄義明, 牧 輝弥, 長谷川 浩

C08　ヒ素汚染土壌に対するキレート洗浄と抽出メカニズムの解明 （金沢大院自然, 西松建設技研）○齋藤 誠, 吹上祥平, 澤井 光, 山崎将義, 地井直行, 石渡寛之, 牧 輝弥, 長谷川 浩

C09　淡水植物プランクトンによるヒ素の生体内変換と生育環境における塩分度の関係 （金沢大院自然）○山本翔太, 大浦雅陽, Rimana Islam Papry, 牧 輝弥, 長谷川 浩

C10　LC-Q-TOF-MS を用いた環境水中キレート剤の一斉分析法の開発 （金沢大院自然）○吹上祥平, Sohag Miah, 齋藤 誠, 牧 輝弥, 長谷川 浩

C11　インドネシア泥炭火災跡地における土壌有機成分の特性と多環芳香族炭化水素の分析 （富山大院理工）○廣多啓輔, 波多宣子, 倉光英樹, 佐澤和人

C12　キレート配位子共存下における鉄化学種の大型藻類に対する生物可用性の検討 （金沢大院自然, 金沢大理工）○大浦雅陽, 山本翔太, Md Abdullah Al Mamun, 三木 理, 牧 輝弥, 長谷川 浩

C13　フルオラス溶媒デカフルオロペンタン｜水界面でのイオン移動ボルタンメトリー （福井県大院生物資源）○黒田康裕，植松宏平，片野 肇

C14　ε-ポリリジン-グルコースオキシダーゼ複合体固定化電極の特性評価 （福井県大院生物資源）○上野隆晃，片野 肇，植松宏平

C15　アミノグリコシド系抗生物質のグルコースオキシダーゼ酵素反応速度増大効果とその比色分析への応用 （福井県大生物資源）○植松宏平，荻真太郎，上野隆晃，片野 肇

C16　溶解度の違いに基づくソヤサポニン B 種および長鎖長キチンオリゴ糖の単離精製法（福井県大院生物資源）○野場翔太，平 修，高橋正和，木元 久，片野 肇

C17　蛍光酸素センサのスマートフォンによる測定 （富山大院理工）○清水大輔，堀内雄斗，入部康敬，鈴木正康

C18　PDMS を用いた酸素計測イメージングシートの開発 （富山大院理工）西村真彦, ○濱野優花, Md. Irfirudin，入部康敬，鈴木正康

C19　３D プリンタを用いたレゴ型フロー分析ユニットの作製 （富山大院理工）大谷貴志, ○牛澤星史，入部康敬，鈴木正康

D. 無機化学

D01　カルシウム含有ポリオキソバナデートの合成 （金沢大理工）○川上敦史，菊川雄司，林 宜仁

D02　テトラおよびオクタモリブデートの溶液平衡 （金沢大理工，金沢大院自然科学）○鎌倉宗太朗，川本圭祐，菊川雄司，林 宜仁

D03　らせん型ポリオキソバナデートの拡張 （金沢大理工）○平田奨一郎，菊川雄司，林 宜仁

D04　有機溶媒に可溶なアセテート架橋 Mo_3O_2 クラスターの合成と酸化還元特性（金沢大理工）○平田匡人，川本圭祐，林 宜仁

D05　樹脂材料の表面フッ素化による着色化の検討 （福井大工）○荒城鷹一，小川 統，齊藤和也，金 在虎，米沢 晋

D06　ABS 樹脂材料の表面フッ素化と金属めっき膜との密着性向上への影響 （福井大工）○児玉竜輝，浪江将成，常見祐真，齊藤和也，金 在虎，米沢 晋

D07　フッ素ガスを用いた黒鉛ナノ粒子のフッ素化とその特性評価 （福井大工）○清水啓行，浪江将成，細川順平，山本高敬，金 在虎，米沢 晋

D08　無電解 Ni-BN 複合めっきと表面フッ素化による影響 （福井大工）○新保勇太，浪江将成，近藤克紀，金 在虎，米沢 晋

D09　フッ素ガスを用いた炭素コート金属材料の表面改質とその特性評価 （福井大工）○本多宏旭，小川 統，細川順平，金 在虎，米沢 晋

D10　フッ素ガスを用いた無機ナノ粒子の表面状態制御と分散安定性への影響 （福井大工）○安川滉啓，小川 統，三宅光一，金 在虎，米沢 晋

D11　Investigation of Magnetic Separation Characteristics of Ag/FeCo/Ag Core/Shell/Shell Nanoparticles （JAIST）○Youren Wang, Mari Takahashi, Derrick Mott, Shinya Maenosono

D12　Chemical Synthesis of Tetrahedrite Nanoparticles as Building Blocks for Sustainable Thermoelectrics （JAIST）○Takeshi Nakada, Chiko Shijimaya, Mari Takahashi, Wei Zhou, Michihiro Ohta, Derrick Mott, Takeo Akatsuka, Hironobu Ono, Shinya Maenosono

D13　Shell Thickness Dependence of Chemical State of Elements in Au@Ni Core@Shell Nanoparticles（JAIST）○Masahito Hatsukano, Mari Takahashi, Priyank Mohan, Derrick Mott, Hideaki Niiro, Ken Suzuki, Shinya Maenosono

D14　不斉アミンおよびアミノ酸を有するポルフィリン錯体の CD 特性 （富山大院理工）○太田直希，會澤宣一

D15　光駆動型 NAD^+/NADH 変換能を持つ Ru 錯体の物性と変換挙動 （富山大院理工）○齋藤 翼，柘植清志，大津英揮

D16　NAD^+/NADH 型変換能を組み込んだ Zn^{II} 錯体による光物質変換反応 （富山大院理工）○手塚陽介，柘植清志，大津英揮

E. 電気化学

E01　フッ素修飾 Mn_2O_3 を用いた $LiMn_2O_4$ の合成と電気化学特性評価 （福井大工）○井ノ上伸一，加藤大智, Liang Ruoya，山﨑孝也，金 在虎，米沢 晋

E02　ZrO_2 添加および表面フッ素化による $LiNi_{0.5}Mn_{0.2}Co_{0.3}O_2$ の電気化学特性への影響 （福井大工）○日置将大，加藤大智，島村隼人，山﨑孝也，金 在虎，米沢 晋

E03　多孔質酸化チタンを用いた $Li_4Ti_5O_{12}$ の作製と電気化学特性評価 （福井大工）○本田亮太，加藤大智，川口貢平，三宅光一，山﨑孝也，金 在虎，米沢 晋

E04　A Micro-droplet Hydrodynamic Voltammetry Combined with Pre-concentration Technique Using Membrane Filter for Determination of Cd and Pb （University of Toyama）○Ran Ran Huo, Kazuto Sazawa, Noriko Hata, Shigeru Taguchi, Hideki Kuramitz

E05　酸化インジウムスズを被覆した光ファイバーによる酸化還元活性染料のセンシング（富山大院理工）○桑名李沙，岡崎琢也，山本高一路，佐澤和人，波多宣子，田口 明，菅原一晴，倉光 英樹

E06 対流/蛍光分光電気化学法による薬物代謝酵素活性評価法の開発 （富山大院理工）○加藤千央，岡崎琢也，山本高一路，佐澤和人，波多宣子，倉光英樹

E07 鉄ポルフィリン酸素還元触媒のダイマー構造保持を狙ったイオン架橋の効果 （金沢大理工）○木村 公，山口孝浩，桑原貴之，高橋光信

E08 異なる電解重合条件が及ぼすポリチオフェン膜の酸化還元挙動への影響 （金沢大理工）○黒川侑摩，山口孝浩，本田光典，桑原貴之，高橋光信

E09 熱処理バリウムイオン架橋鉄ポルフィリンによる過酸化水素の還元反応機構の検討 （金沢大理工）○柴山綾乃，山口孝浩，桑原貴之，高橋光信

E10 Photoactivity Study of Copper-bridged Porphyrinatocobalt(II) Thin Film （JAIST, Chulalongkorn Univ., Grad. Sch. Eng., Nagoya Univ., VBL, Nagoya Univ.）○Ni Yuan, Nitrathorn Sakvari, Mitsuo Hara, Shusaku Nagano, Yuki Nagao

E11 ポリボロシロキサンを負極バインダーとしたリチウムイオン２次電池の検討 （北陸先端大）○澤村維宏, Raman Vedarajan，松見紀佳

E12 $TiO_2/WO_x/RuO_x$ を光電気化学触媒とした水分解反応の検討 （北陸先端大）○平田雄大, Raman Vedarajan，松見紀佳

E13 Defined BIAN-based Polymer as Electrocatalyst for Oxygen Reduction Reaction （JAIST）○Sai Gourang Patnaik, Raman Vedarajan, Noriyoshi Matsumi

E14 Ultrafast Electrochemical Decoration of Core-shell Nano Particles over Titania Nanotubes for Electrocatalytic Application （JAIST）○Santhosh Bukka, Raman Vedarajan, Noriyoshi Matsumi

F. 有機化学

F01 側鎖に光感受性官能基を有するトリアジン配位子の合成 （福井高専環境システム）○家山仁志，山腰未来，松井栄樹

F02 金属配位能を有する架橋型フタロシアニンの合成 （福井高専環境システム）○森田裕貴，八田朱里，松井栄樹

F03 パラジウム触媒を用いたビニルケイ素の異性化およびケイ素上のアルキル基の転位を伴うアリル化反応 （富山大院理工）○杉田 哲，堀野良和，阿部 仁

F04 パラジウム触媒を用いた γ-ボリル置換アリルベンゾエートとアルデヒド及びアリールスズとの立体選択的三成分連結反応 （富山大院理工）〇陸浦 至，菅田美樹，堀野良和，阿部 仁

F05 酢酸メチルを用いたジャトロファバイオディーゼル燃料の合成 （金沢工業大）○寺脇朋輝，土佐光司

F06 NaH とヨードブタンで処理した *N*-保護グリシンメチルエステルのエステル交換反応（富山高専，東工大生命理工，富山県大工，名大物国セ）後藤道理，○村上美紀，田邊真悟，川崎正志，尾山公一

F07 フェンナ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・光物性 （福井工大院工，福井工大基盤教育）○田中大智，蔵田浩之

F08 ベンゾ縮環サリチリデンアニリン誘導体の特異な固体発光性 （福井工大院工，福井工大基盤教育）○竹内義裕，蔵田浩之

F09 π 拡張シアノスチルベン誘導体の合成と物性 （福井工大院工，福井工大基盤教育）○野坂友滋，蔵田浩之

F10 ナフタレン架橋ビス（シアノスチルベン）誘導体の合成と特異な固体発光性 （福井工大工，福井工大基盤教育）○小川拓朗，蔵田浩之

F11 2-フェニルイミノメチルナフタレン-1-オール誘導体の合成と物性 （福井工大工，福井工大基盤教育）○田中 大，蔵田浩之

F12 ピレン置換シアノスチルベン誘導体の合成と物性 （福井工大工，福井工大基盤教育）○守山和希，蔵田浩之

F13 フローマイクロリアクターを用いた含チオフェン共役系の選択的ブロモ化反応 （福井工大工，福井工大基盤教育）○船見悠斗，蔵田浩之

F14 Pd(II)触媒によるラクトン化反応と天然物合成への応用 （富山大院理工）○横山 初，竹島佐和子，池田衛史，粟津悠利，湯島安梨紗，宮澤眞宏，平井美朗

F15 α,β-不飽和アルデヒドを出発物質とした 1-アルキル置換シクロプロピルシリルケトンの合成 （金沢大院自然科学）○小城裕基，西本 剛，国本浩喜，千木昌人，本田光典

F16 α,β-不飽和アシルシランを用いた 1,2,3-トリオール誘導体の立体選択的合成 （金沢大院自然科学）○松田 航，中村尚良，国本浩喜，千木昌人，本田光典

F17 立体選択的 Paternò-Büchi 反応の開発 （金沢大院自然）○井伊宏美，渡邉康貴，菅 拓也，添田貴宏，宇梶 裕

F18 5,7,12,14-位にアリールアルキニル基を持つペンタセン誘導体の合成と性質 （富山大院理工）○牧野裕希，林 直人，吉野惇郎，樋口弘行

F19 ジフロアントラキノンとそのキノジメタン類縁体が示す凝集誘起発光挙動の機構に関する研究 （富山大院理工）○山本健介，林 直人，吉野惇郎，樋口弘行，野崎浩一

F20 分子構造の対称性が低い2,4,6-三置換フェノキシルの固化挙動（富山大院理工）○周 暁希，林 直人，吉野惇郎，樋口弘行

F21 アントラキノン誘導体をホストとする包接結晶における発光－構造相関 （富山大院理工）○杉山幸大，林 直人，吉野惇郎，樋口弘行

F22 Utilization of Aspartame Diketopiperazine as Functional Material （JAIST）○Hongrong Yin, Kenji Takada, Tatsuo Kaneko

F23 各種シクロデキストリンとポルフィリン誘導体を含む色素増感太陽電池の作製と評価（福井工大院工）○宮川佳佑，竹下達哉，梅田孝男，原 道寛

F24 フォトメロシアニンとシクロデキストリン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，福井工大院工）○金沢 颯，宮川佳佑，竹下達哉，梅田孝男，原 道寛

F25 生分解性材料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，福井工大院工）○Maralzaya Enkhbold，宮川佳佑，竹下達哉，梅田孝男，原 道寛

F26 非カルボキシル化ルテニウム錯体とシクロデキストリン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，福井工大院工）○早崎敬寛，宮川佳佑，竹下達哉，梅田孝男，原 道寛

F27 シクロデキストリンを含む有機エレクトロルミネッセンス素子の作製と評価 （福井工大院工）○竹下達哉，梅田孝男，原 道寛

F28 フィルム型有機エレクトロルミネッセンス素子の作製と評価 –*m*-MTDATA/PBD 系-（福井工大環境情報，福井工大院工）○高橋由佳，竹下達哉，梅田孝男，原 道寛

F29 Urolithin A 3-glucuronide 及び 8-glucuronide の選択的合成研究 （富山大院理工）○永井孝典，西森 豪，堀野良和，阿部 仁

F30 ジメチルアミノ基を有するシアノスチルベン誘導体の合成と物性 （福井工大工，福井工大基盤教育）○武内敬利，蔵田浩之

F31 銅を用いたジアリールエーテルの構築及びエラジタンニンの全合成研究 （富山大院理工）○今井 遥，小倉大知，加藤由泰，堀野良和，阿部 仁

G. 高分子化学

G01 ペンタエリスリトールを用いて得られたPET解重合生成物からのアクリレート樹脂の合成と光硬化、硬化物の評価 （神奈川工大工，太陽インキ）○高鳥 謙，中野貴博，三枝康男，槇田昇平

G02 ジペンタエリスリトールを用いて得られたPET解重合生成物からのアクリレート樹脂の合成と光硬化、硬化物の物性 （神奈川工大工，太陽インキ）○柳澤暢宏，永井瑠威，三枝康男，槇田昇平

G03 分岐ポリエチレンの添加によるポリプロピレンのレオロジー特性の制御 （北陸先端大）○藤井陽子,山口政之，プルカードパニター

G04 ポリメタクリル酸メチル(PMMA)と低分子量ポリカーボネート(PC)の相溶性 （北陸先端大）○伊達実宏，佐光 巧，山口政之

G05 リチウム塩を添加した極性高分子の動力学特性 （北陸先端大）○冨江翔太，津川直矢，山口政之

G06 セルロースエステルの光学異方性とその制御 （北陸先端大）○畑本和哉，近藤美咲，山口政之

G07 非相溶な高分子対におけるカーボンナノ粒子の偏在 （北陸先端大）○玉木翔悠，Fan Bowen，山口政之

G08 機械学習を用いたポリプロピレンの安定化 （北陸先端大）○北村太志，中山 超，谷池俊明

G09 ポリアミド６の結晶化とその制御 （北陸先端大，山口大）○佐藤優介，伊藤麻絵，山口政之，前田修一

G10 High-rate Ion Conduction via Pendular Like Oscillation of Anchored Flexible Filaments in Covalent Organic Frameworks （JAIST）○Qing Xu, Donglin Jiang

G11 2D sp^2-Carbon Covalent Organic Frameworks （JAIST）○Enquan Jin, Donglin Jiang

G12 非相溶高分子間における低分子液体の移行現象（北陸先端大）○森田 楓，猪俣俊紀，山口政之

G13 Hydroxide Anion Conduction in Ionic Covalent Organic Frameworks （JAIST）○Shanshan Tao，Hong Xu, Donglin Jiang

G14 Sub-angstrom Molecular Discrimination in Covalent Organic Frameworks （JAIST）○Ping Wang, Donglin Jiang

G15 新規固体ポリエステル合成触媒のハイスループットスクリーニング （北陸先端大）○池田智博，馬場竜希，浜本拓哉，谷池俊明

G16 Thermal Degradation of Bio-based Polyimide and Stabilization （JAIST）○Thanh Nhat Nguyen, Tatsuo Kaneko, Toshiaki Taniike

G17 超臨界二酸化炭素を用いた PP/Al2O3 ナノコンポジットの分散及び放熱特性の改善（北陸先端大）○橋本優哉, Bulbul Maira，谷池俊明

G18 Two-dimensional Covalent Organic Frameworks Constructed by One-dimensional Linear Organic Chains （JAIST）○Chao Yang, Shanshan Tao, Lipeng Zhai, Juan Li, Xiaobin Zhang, Yoshifumi Oshima, Matthew A. Addicoat, Qiuhong Chen, Donglin Jiang

G19 バイオ由来高性能ポリアゾール型プラスチックの合成と構造物性に関する研究 （北陸先端大）○渡邊真人, Md Asif Ali，金子達雄

G20 O-アシル化リグニンの合成とその熱的性質 （福井工大環境情報）○宇佐見拓哉，内山颯士．横内雅之，佐藤彰芳，廣瀬重雄

G21 シリンギル型ビフェニル構造を有するエポキシ樹脂の合成と熱的性質 （福井工大環境情報）○永井省伍，水口未瑞希，コウジョム，廣瀬重雄

G22 縮合型タン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 （福井工大環境情報）○廣瀬裕宇，田中壱成，長房孝樹，中村成孝，廣瀬重雄

G23 リグニンの部分エステルカルボン酸誘導体を硬化剤とするエポキシ樹脂硬化物の合成と熱的性質 （福井工大環境情報）○足立卓弥，北川絵理，槇本武将，松井泰人，廣瀬重雄

G24 Preparation of LC Sacran Scaffolds for Controlled Cell Orientation （JAIST）○Saranyoo Sornkamnerd, Kosuke Okeyoshi, Maiko K. Okajima, Tatsuo Kaneko

G25 トレハロース高分子のアミラーゼに対する相互作用評価 （富山高専）○辻爽太郎，野口夢乃，福田知博

G26 Water-soluble Biopolyimide Showing High Thermal Performance （北陸先端大）○坂本茂樹, Sumant Dwivedi，金子達雄

G27 Alkylborane Modification of Bio-based Polybenzimidazole for Materials with Single Ion Conductivity （JAIST）○Aniruddha Nag，Md Asif Ali，Raman Vedarajan，Noriyoshi Matsumi, Tatsuo Kaneko

G28 桂皮酸光二量体の化学修飾と高性能高透明性バイオベースポリアミドの合成 （北陸先端大, JST-ALCA）○前 侑享，高田健司，金子達雄

G29 δ-トルキシン酸誘導体の不斉制御と屈曲型バイオポリアミドの合成 （北陸先端大）○野田拓海，高田健司，奥田淳也，金子達雄

G30 超高タフネスを持つバイオポリアミドの分子設計と構造物性相関 （北陸先端大）○舟橋靖芳，吉中陽平，高田健司，金子達雄

G31 Nanofabrication of Porphyrin-based Polyurea Networks on Solid Surface （JAIST）○S. M. Nizam Uddin, Yuki Nagao

G32 超高分子多糖のピンどめ析出により形成される配向膜の三次元的構造評価 （北陸先端科大）○新濱猛司，桶葭興資，金子達雄

G33 半脂環式スルホン化ポリイミド薄膜の特異な組織構造とプロトン輸送特性 （北陸先端大，名大院工，名大 VBL，新潟大院自然）○髙倉健作，小野祐太朗，末次輝太，原 光生，永野修作，安部 隆，長尾祐樹

G34 スルホン化ランダム共重合ポリイミドの組織構造化とプロトン輸送の評価 （北陸先端大，名大院工，名大 VBL，新潟大院自然）○田中鉄平，小野祐太朗，末次輝太，原 光生，永野修作，長尾祐樹

G35 Fabrication of Polyimide Nanoparticles from Building Blocks of Amino-acid Dimers （JAIST）○Thawinda Kongprathet, Tatsuo Kaneko

G36 Geometric Microstructures of Supra-polysaccharides, Sacran: Micrometer-scale Twisting Fibers （JAIST）○Kulisara Budpud, Kosuke Okeyoshi, Maiko Okajima, Tatsuo Kaneko

G37 Transparent Bionanohybrids of Amino Acid-derived Polyimides with ITO （JAIST）○Narubol Charoencheep, Sumant Dwivedi, Tatsuo Kaneko

G38 Non-noble Metal-porphyrin COFs as Electrochemical Catalysts （JAIST）○Zhao Yuan, Jiang Donglin

G39 Tetraphenylethylene Based Covalent Organic Frameworks （JAIST）○Jiang Weiming, Jiang Donglin

G40 A Robust and Luminescent Hydrazone-linked Covalent Organic Framework （JAIST）○Li Zhongping, Jiang Donglin

H. 生物化学

H01 大腸菌 16S rRNA を標的とした洗浄操作不要な RNA FISH 法の開発 （北陸先端大）○橋本実沙季，狩野千波，中村重孝，藤本健造

H02 光照射をトリガーとしたリポソーム外部から内部への DNA 輸送系の開発 （北陸先端大）○上原敦晴，長谷川貴司，中村重孝，藤本健造

H03 光誘起型 double duplex DNA を経由した細胞内遺伝子発現の光制御 （北陸先端大）○洪 揚竣，川端勇人，中村重孝，藤本健造

H04 光をトリガーとした ATP 依存型オリゴ核酸放出システムの開発 （北陸先端大）○松野仁志，中村重孝，藤本健造

H05 3-ビニルカルバゾール誘導体を用いたメチルシトシンとの光架橋反応解析 （北陸先端大）○中島 涼，中村重孝，藤本健造

H06 チミンダイマーの光修復を指向した新規光増感剤を含む分子系の構築 （北陸先端大）○神保亮輔，中村重孝，藤本健造

H07 光クロスリンク及び光ライゲーションにおける光反応性に関する分子機構解析 （北陸先端大）○山口 翼，中村重孝，藤本健造

H08 可視光領域の光照射で架橋可能な新規光応答性核酸の合成 （北陸先端大）○笹子しのぶ，中村重孝，藤本健造

H09 放射線によるジスルフィド結合の開裂に伴う CpG DNA の放出機構の構築 （北陸先端大）○三原純一，中村重孝，藤本健造

H10 DNA２本鎖中の３−シアノビニルカルバゾールとウラシル誘導体の光架橋反応解析 （北陸先端大）○前田大輔，川端勇人，中村重孝，藤本健造

H11 二価カチオンと負電荷脂質との相互作用により形成されるドメイン構造 （北陸先端大）○山本耀悟，下川直史，高木昌宏

H12　光化学的ピンポイント塩基変換反応における標的シトシンの周辺環境の影響 （北陸先端大）○本田 望, Sethi Siddhant, 高嶋康晴, 中村重孝, 藤本建造

H13　酸化コレステロールを含む脂質二重膜での相分離 （北陸先端大）○志水 誠, 下川直史, 高木昌弘

H14　3-シアノビニルカルバゾールを用いた光誘起型 double duplex DNA 構造（北陸先端大）○渡部康羽, 川端勇人, 中村重孝, 藤本健造

H15　フッ素ラベル化核酸プローブを用いた 19F NMR による DNA B-Z 構造解析（北陸先端大）○王 晨, 楊 卉, 平田千紘, 中村重孝, 藤本健造

H16　メダカ *Per1*　mRNA のスプライシングバリアントの単離と発現解析 （福井高専環境システム）○按察日向, 加藤 敏, 川村敏之

H17　二量化型スプライシング・リボザイムをユニットとした三角形型 RNA ナノ構造体の構築 （富山大理, 富山大院理工）○赤木純矢, 清岡隆司, 松村茂祥, 井川善也

H18　RNA 切断リボザイムを用いた連続シグナル増幅出力システムの構築 （富山大院理工）○田澤一真, 井川善也, 松村茂祥

H19　ローリングサークル型増幅による DNA 産物からの RNA 合成の検討 （富山大理, 富山大院理工）○臼井 孝, 井川善也, 松村茂祥

H20　自己集積リボザイムを基盤とした RNA 三角形の立体拡張 （富山大理, 富山大院理工）○兪 鍇, 大井宏紀, 松村茂祥, 井川善也

H21　欠失及び点変異による c-di-GMP 応答 Vc1 リボスイッチの機能解析 （富山大理, 富山大院理工）○宮﨑克志, 涌井健太郎, 松村茂祥, 井川善也

H22　RNA 切断リボザイムの等温増幅系の確立と最適化 （富山大理, 富山大院理工）○荏原基力, 井川善也, 松村茂祥

H23　RNase P リボザイムを用いた RNA ナノ構造体の設計 （富山大理, 富山大院理工）○青山理紗子, 能澤友梨, 萩原 恵, 松村茂祥, 井川善也

H24　オゾン水による *Cladosporium cladosporioides* の殺菌効果 （金工大院工）○大菅史貴, 大西克利, 土佐光司

H25　従来とは異なる位置のピリミジン塩基と光架橋可能な新規光応答性人工 DNA の合成（北陸先端大）○李 雪 中村重孝, 藤本健造

H26　茶に含まれる脂質・脂肪酸 （石川県立大）植田香織, ○齋藤洋昭

H27　鎖置換反応を用いた RNA 回路の転写共役条件での動作 （富山大院理工）○石原功太郎, 井川義也, 松村茂祥

H28　ER内在シャペロンと結合するPDI系タンパク質の探索（富山大院理工）○中尾仁美, 迫野 昌文

H29　金属コロイドの蛍光クエンチを利用したアミロイドベータの検出 （富山大院理工，富山高専）○有沢太貴，間中 淳，迫野昌文

H30　DNA 結合タンパク質を用いた遺伝子発現制御 （富山大院理工）○早川涼人，迫野昌文

H31　ペプチド転移酵素 SortaseA を用いた機能性アミロイド繊維の作製 （富山大院理工）○大島立樹，迫野昌文

H32　NMR による糖鎖の相互作用解析のための常磁性プローブ合成 （北陸先端大）○堀 由樹, Yan Gengwei，山口拓実

I. 化学工業

I01　ジスルフィド連結ジェミニ型界面活性剤の生成と会合挙動 （金沢大理工）○藤井あきな，高野侑奈，淺川 毅，太田明雄，淺川 雅

J. その他

J01　遺伝的アルゴリズムと第一原理計算を利用した触媒ナノ粒子の非経験的構造決定 （北陸先端大）○高棹玄徳，谷池俊明

J02　スペクトル測定を用いたアスタキサンチン類と一重項酸素の反応速度測定 （金沢大院自然，浜医大光尖端医学教育研究センター）○越田悠太郎，岡崎茂俊，松郷誠一

J03　プロポリス含有カフェイン酸フェネチルエステルと β-シクロデキストリン包接複合体の作製とその物理化学特性 （金沢大院自然）○松沢亮太，和田直樹，本田光典，国本浩喜，松郷誠一

S01　民族性と科学技術のジレンマ

日本化学会会長　中部大学分子性触媒センター長　山本　尚

各国の科学技術はそれぞれの民族性を反映した個性を持っている。米国、ドイツ、フランス、そして我が国の科学技術の開発はそれぞれの民族独自の個性を持って発展してきた。一方、それぞれの民族性には様々なタイプがあり、固有の民族性がその国の科学技術の発展に見えない大きな影響を与えている。ユングによれば、我が国の民族性は内向型で感覚・気持ち型であり、外向型で直感・気持ち型のアメリカとの違いは明らかで、知らず知らずのうちに研究プロジェクトの選定やその遂行、また大学や大学院の教育のあり方に日本の民族に見られる特色が色濃く現れている。

ここでは各国の民族性の特色を述べ、それを反映する科学技術の発展についての関連性と、民族性と科学技術とのジレンマを述べたい。特に、「破壊的イノベーション」と「持続的イノベーション」とのバランス、それに向けてのあるべき応用研究と純正研究の住み分け、また、それぞれを下支えする真の基礎研究のあり方、教育面では自己表現の教育のあり方、問題を発見する能力育成など、教育、研究上の様々な課題への大きな影響を考える。

一方、我が国の国際化が急速に進み、民族の多様性が要求されている大学においても、民族性の違いが大学のあり方にどのような影響を与えるか、また、民族ばかりでなく、性別や年齢の多様性が科学技術の発展に与える大きな影響についても述べたい。

President of Chemical Society of Japan, Professor and Director of Molecular Catalyst Research Center, Chubu University, 1200 Matsumoto, Kasugai, Aichi, 487-8501, Japan
Tel: 0568-51-9440; email: hyamamoto@isc.chubu.ac.jp

S02　蒸発しない液体（イオン液体）を用いた真空液体化学の創成 ～ナノ材料の作製と分析を中心に～

（阪大院工，#名大院工）○桑畑　進，津田哲哉，上松太郎，鳥本　司#

1. はじめに

共同研究者の鳥本教授（名大）とのディスカッションから，蒸気圧が計測不能なほどに小さいイオン液体を、真空条件を必要とする装置、たとえば電子顕微鏡装置や金属蒸着装置に入れて、固体試料を対象とした計測機器や加工装置をイオン液体に適用することを思い立った。手始めに、イオン液体を走査型電子顕微鏡で観察した。Figure 1(a)は、これも真空下でもなかなか蒸発しないシリコンオイルの液滴の SEM 像であるが、絶縁性ゆえに帯電して白くノイズの多い画像となった。それに対して[BMI^+][$PF6^-$]の液滴の SEM 像は、Figure 1(b)にように暗いコントラストを呈し、帯電していないことを示した [(1)]。これは、液滴に電子が照射されても、電子は強イオン雰囲気で安定化され、試料台に運ばれて除電されるからである。シリコンオイルの液滴のように、絶縁性試料を電子顕微鏡観察すると、帯電してまともな観察が出来ない。それゆえ、（シリコンオイルには無理であるが）金や炭素を試料表面に蒸着して導電性を付与してから電子顕微鏡の試料室に入れる。イオン液体が帯電しないと言う事実は、絶縁試料に導電性を付与する液体試薬として応用できる事を意味している。例えば、絶縁性繊維状材料である脱脂綿をイオン液体で処理して SEM 観察した結果を Figure 2 に示す。液体処理ゆえ、繊維全体に行き渡っているので、表面、断面、内部も全く帯電されずに観察できた[(2)]。

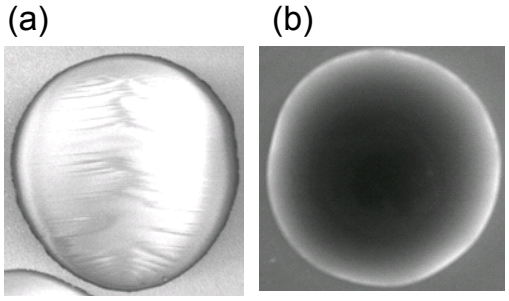


Figure 1. SEM images of silicon oil drop (a) and [BMI^+][BF_4^-] drop (b).

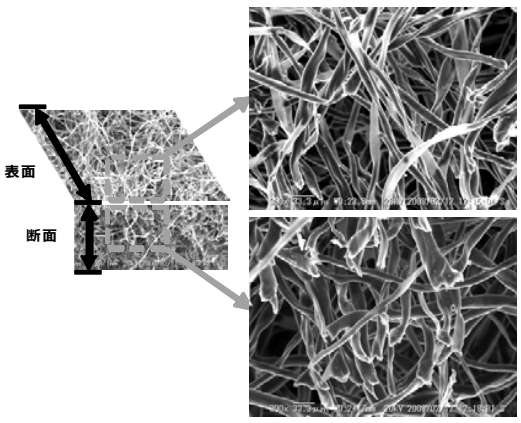


Figure 2. SEM images of surface and cross section of cotton coated with ionic liquid.

イオン液体は真空中で蒸発せず、かつ帯電しないという、これまでの液体が絶対に持ち合わせていなかった特性を有している事に着眼し、我々研究グループは種々の真空機器にイオン液体を導入し、真空中で化学反応を行い、新しいナノ材料の作製方法と分析技術の開発を行っている。

2. イオン液体と真空技術のコラボレーション

Figure 3 に、これまで行ってきた真空装置へのイオン液体の導入により開発してきた技術を、象徴的な図や写真で表した図を示す。これを基に、実際に行った技術のいくつかを箇条書きする。

Creation of Vacuum Liquid Chemistry Field using Non-volatile Ionic Liquid
Susumu Kuwabata, Tetsuya Tsuda, Taro Uematsu, Tsukasa Torimoto
Graduate School of Engineering, Osaka University, Suita Osaka 565-0875, Japan
Tel: 06-6879-7372, Fax: 06-6879-7374, e-mail: kuwabata@chem.eng.osaka-u.ac.jp

○ イオン液体に金属を蒸着すると、イオン液体内にナノ粒子が分散する。この方法を基に、種々の金属、合金、酸化物のナノ粒子を合成し、電極触媒等へ応用を研究している[3]。

○ 金属イオンを溶解したイオン液体に、電子線等の量子ビームを照射して、金属ナノ粒子の大量生産法を開発した[4]。

○ 重合性イオイン液体を電子ビーム(EB)や収束イオンビーム(FIB)装置内に導入し、ビームをパターン照射することで、ナノ～マイクロの３Ｄパターンを作製する技術を開発した[5]。

○ 生体試料をイオン液体処理して電子顕微鏡観察を行うことで、今まで電子顕微鏡で観察できなかった生体のモルフォロジー観察が出来るようになった[2]。

○ 電子顕微鏡内に入れたイオン液体中で化学反応を行い、その反応過程を電子顕微鏡で観察するというオペランド電子顕微鏡観察法を考案した[6,7]。

○ 真空分析機器内にイオン液体を導入し、種々の液体化学反応のその場分析を行う方法を開発している[8]。

3. 参考文献

1 S. Kuwabata, A. Kongkanand, D. Oyamatsu and T. Torimoto, *Chem. Lett*., **35**, 600 (2006).

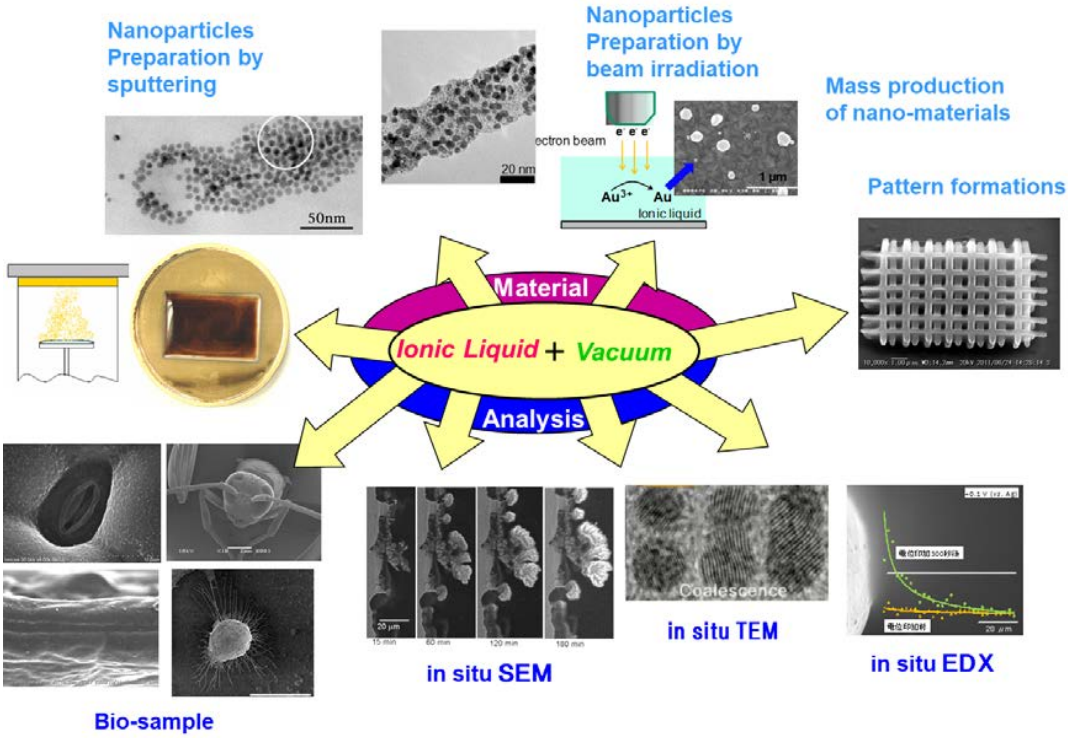


Figure 3. Introduction of ionic liquid to several vacuum instruments to develop novel techniques for analysis and nanomaterial creation.

2 T. Torimoto, T. Tsuda, K. Okazaki, S. Kuwabata, *Adv. Mater.* **22**, 1196 (2010)
3 T. Torimoto, K. Okazaki, T. Kiyama, N. Tanaka, S. Kuwabata, *Appl. Phys. Lett*., **89**, 243117 (2006).
4 T. Tsuda, T. Sakamoto, Y. Nishimura, S. Seino, S. Kuwabata, *Chem. Commun*., **48**, 1925 (2012).
5 S. Kuwabata, H. Minamimoto, et al., *Sci. Rep.*, **4**, 3722 (2014)
6 S. Arimoto, H. Kageyama, T. Torimoto, S. Kuwabata, *Electrochem. Commun*., **10**, 1901 (2008).
7 T. Uematsu, M. Baba, Y. Oshima, T. Torimoto, and S. Kuwabata, *J. Am. Chem. Soc*., **136**, 13789 (2014).
8. T. Uematsu, J.-T. Han, T. Tsuda, and S. Kuwabata, *J. Phys. Chem.*, **116**, 20902 (2012).

A01　オクタンジホスホン酸イミダゾリウム結晶のプロトン伝導性

（金沢大理工）○森本郁也、畝亮太、雨森翔悟、井田朋智、水野元博

【序論】

近年、燃料電池の電解質としてプロトン伝導性物質の期待が高まっており、幅広い物質開発や物性研究が行われている。ジカルボン酸イミダゾリウム結晶が比較的高いプロトン伝導性を示すことが報告されている[1]。

これらの結晶のプロトン伝導機構は、水素結合ネットワークを介した隣接分子間のプロトン移動とイミダゾールの再配向運動が連動したGrotthuss機構であると考えられる[2]。このような水素結合ネットワークは、ジホスホン酸(DPA)とイミダゾール(Im)から成る結晶においても形成され、高いプロトン伝導性を持つことが期待できる。そこで本研究では、オクタンジホスホン酸イミダゾリウム結晶を調製し、プロトン伝導性について調べた。

【実験】

Fig.1のオクタンジホスホン酸(ODPA)とイミダゾール(Im)をモル比1:2で混合し、加熱融解させることで試料を調製した。得られた試料についてDSC測定、TG測定、交流インピーダンス測定を行った。

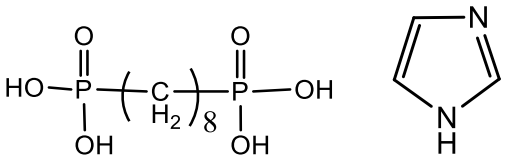


Fig.1　DPA（左）とIm（右）

【結果と考察】

室温以上のDSC測定により、(Im_2)ODPAはT_c=363Kに固相間相転移が観測された。Fig.2に昇温過程及び降温過程におけるプロトン伝導度を示す。昇温過程では、固相間相転移点付近でプロトン伝導率が急激に増大し、393Kで最大値1.92×10^{-4}S/cmをとった。これに対し降温過程では、昇温過程における固相間相転移点付近でのプロトン伝導機構の変化は見られず、温度に比例して伝導率は減少した。

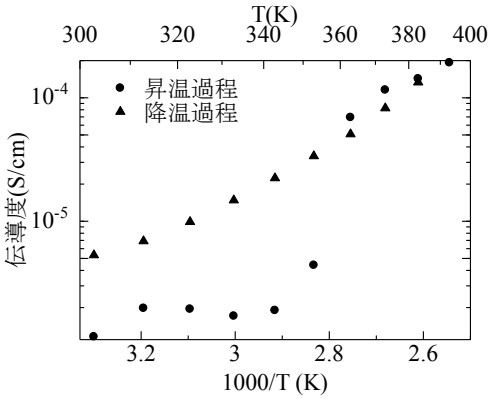


Fig2. プロトン伝導率

【参考文献】

[1] K.Pogorzelec-Glaser, J. Garbarczyk, CZ. Pawlaczyk, Mater.　Sci-Pol., 2006, 24, 245

[2] T. Umiyama, R. Ohashi, T. Ida, M. Mizuno, Chem. Lett, 2013, 42, 1323

The Proton Conduction Behavior of Imidazolium Octanediphosphonate Crystals

Fumiya Morimoto, Ryuta Une, Shogo Amemori, Tomonori Ida, Motohiro Mizuno

Department of material chemistry, Universityof Kanazawa, Kanazawa920-1192, Japan

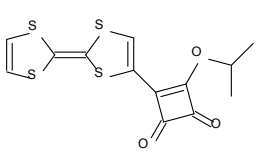
Tel:076-234-6821, e-mail: fmy238.ex926@stu.kanazawa-u.ac.jp

A02

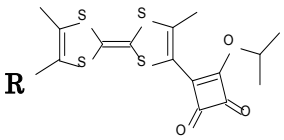
四角酸二置換テトラチアフルバレン誘導体と遷移金属イオンとの相互作用

（富山大院理工）○小泉　森，宮崎　章

（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 TTF(sq^{i}Pr)$_2$ (**1**), Me$_2$ TTF(sq^{i}Pr)$_2$ (**2**),および Me$_3$TTFsq^{i}Pr (**3**)（ sq^{i}Pr: イソプロピル四角酸）の UV スペクトルを測定し、ドナーとイオンの相互作用について検討した。



1



2, R= sq^{i}Pr

3, R=Me

（実験） TTF,Me$_2$TTF, Me$_3$TTF をそれぞれ出発原料として **1,2,3** を合成した。**1,2,3** のアセトン溶液に CoBr$_2$, Cu(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 **2** の溶液に CoBr$_2$ を加えることで、一置換体 **3** 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(Fig.3)。したがって四角酸が 2 つ置換した **2** 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の UV 測定の結果、組成比、電子供与・逆供与についても議論する。

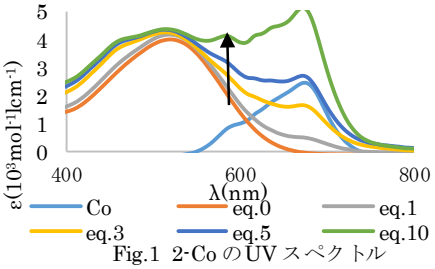


Fig.1 2-Co の UV スペクトル

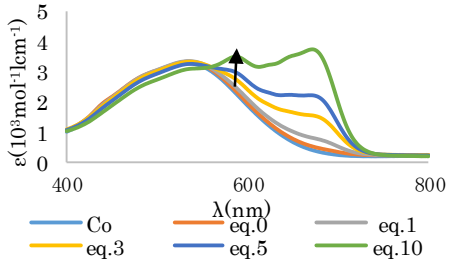


Fig.2 3-Co の UV スペクトル

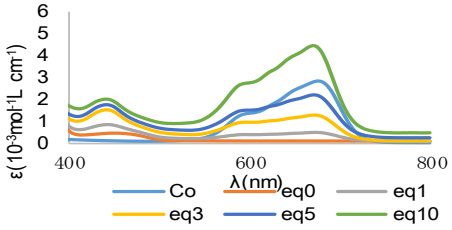


Fig.3 Me$_2$TTF-Co の UV スペクトル

（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 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

A03

グラフェン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

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。この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数多く知られている。炭素素材は大きい表面積をもつことから担体としての顕著な効果が期待されるが，エナンチオ面区別水素化反応において炭素素材を担体に用いた例は数少ない。本研究では，炭素担体材料として酸化グラフェンを用い，触媒の調製条件・反応条件が水素化活性・立体選択性に与える影響を検討した。

2. 実験

＜酸化グラフェンの調製＞酸化グラフェンは仁科の方法[1]に従い，グラファイトを硫酸，硝酸ナトリウムおよび過マンガン酸カリウムで酸化することで調製した。＜修飾担持ニッケル触媒の調製＞酸化グラフェン溶液 5 cm^3 に塩化ニッケル 1.0 g を加え，4 h 撹拌した。この溶液に，所定量のヒドラジンと尿素 50 mg を加えオートクレーブ中 140 ℃で 12 h 保ち担持ニッケル触媒を得た。得られた触媒を酒石酸 3.0 g と臭化ナトリウム 1.0 g を水 50 cm^3 に溶解し，pH を 9.6 に調整した修飾液に加え，100 ℃で 1 h 保ち修飾担持ニッケル触媒を得た。＜エナンチオ面区別水素化＞アセト酢酸メチル 1.0 g，溶媒 10 cm^3 と修飾触媒 0.25g をオートクレーブに入れ，9 MPa 水素圧下，100 ℃で 20 h 水素化を行った。

3. 結果と考察

図 1 に酸化グラフェンにニッケルを担持する際のヒドラジンの量が触媒活性に与える影響を示す。還元率，立体選択性(e.e.)ともに添加量が 1.0 g までは大きく上昇したが，その後徐々に減少した。ヒドラジンはニッケルイオンと酸化グラフェンを還元するが，1.0 g の添加まではニッケルイオンが主に還元され活性は上昇したが，その後酸化グラフェンも還元されることで活性が低下したものと考えられる。図 2 に反応溶媒の種類が触媒活性に与える影響を示す。溶媒の極性が高い方がより高い還元率が得られた。また，反応溶液に酢酸を添加することによりわずかに e.e.が向上した。

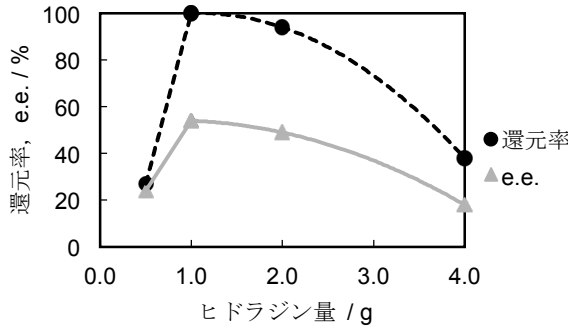


図1 ヒドラジン量が触媒活性に与える影響

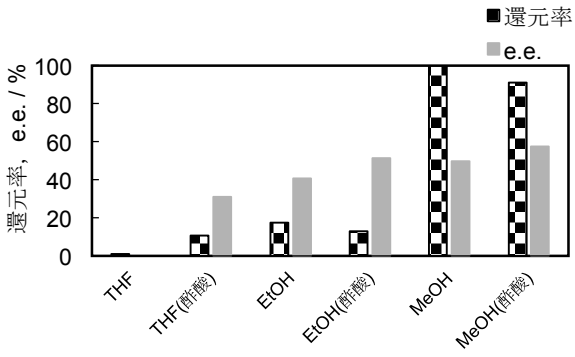


図2 溶媒の種類が還元率・e.e.に与える影響

[1] 仁科勇太, 酸化薄片化黒鉛及びその製造方法, 特開 2013-212948.

Enantio-differentiating hydrogenation of methyl acetoacetate over graphene 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)

A04 市販のニッケル微粉より調製した酒石酸修飾ニッケル触媒による3-オキソカルボン酸エステルの水素化---エナンチオ面区別過程におけるエンタルピー・エントロピー補償則

（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[1]。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，その表面に光学活性な酒石酸を吸着させる事により調製されるが，展開，高温での水素ガスによる触媒の活性化，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事前の水素ガスによる活性化なしで直接修飾溶液に浸漬することにより，活性化と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[2]。今回この触媒調製法を用いて，種々の3-オキソカルボン酸エステルのエナンチオ面区別水素化を60~120 ℃で行った。得られた立体選択性より，それぞれの鏡像体生成の活性化エンタルピー差および活性化エントロピー差を求め，両者の相関関係について検討を行なった。

【実験】[修飾触媒の調製] イオン交換水50 cm^3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 μm)を浸漬し，100 ℃で1 時間保った。その後，触媒をイオン交換水10 cm^3，メタノール25 cm^3で2回，THF 10 cm^3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 cm^3，酢酸 0.1 gの混合溶液とともに修飾触媒を撹拌式オートクレーブに入れ，初期水素圧9 MPaで20 h反応を行った。

【結果と考察】各基質について水素化温度の立体選択性に与える影響を検討すると，ほぼ全ての基質について，60~90℃では水素化温度の上昇と共に立体選択性が上昇し，100±10℃で最高の立体選択性（91~96%）を与えたのち，より高温では低下した。低温･高温いずれの温度領域でもエナンチオマー比の対数ln(*e.r.*)は1/*T*と良い直線性を示した。各基質について，このグラフの傾きと切片より式(1)の関係から$\Delta\Delta H$と$\Delta\Delta S$の値を求めた。

$$\ln(e.r.) = -\frac{\Delta\Delta H^{\ddagger}}{RT} + \frac{\Delta\Delta S^{\ddagger}}{R} \quad (1)$$

全ての基質について$\Delta\Delta H$ と$\Delta\Delta S$ は，図 1 に示すようによい相関を示し，本系ではエンタルピー･エントロピー補償則が成り立つことが明らかとなった。このことは，全ての基質および温度領域で同じ立体区別水素化機構で反応が進行していることを示している。両温度領域での水素化温度の立体選択性に与える影響を説明可能なエナンチオ面区別水素化機構を提案する。

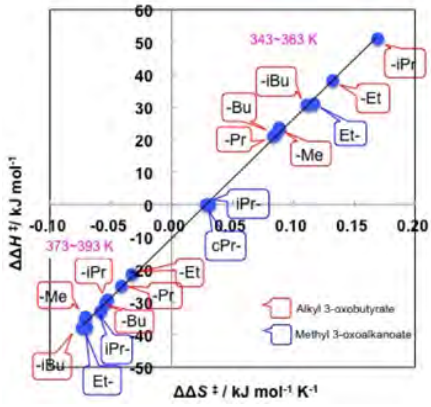


図 1 エンタルピー差・エントロピー差のプロット

1) T. Sugimura, Catal. Surv. Jpn., 3 (1999) 37-42.
2) T. Osawa, T. Kizawa, F. Takano, S. Ikeda, T. Kitamura, Y. Inoue, V. Borovkov, ChemCatChem, 6 (2014) 170-178.

Hydrogenation of alkyl 3-oxo-alkanoate over tartaric acid-modified nickel catalyst prepared from commercial fine nickel powder---enthalpy-entropy compensation effect observed for the enantio-differentiation step

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)

A05

メソポーラスアルミナ担持ニッケル触媒による メタンの二酸化炭素リフォーミング反応

（富山大院理工）○奥野　竜也，大澤　力

【緒言】 天然ガスから合成ガス製造法の一つとして，メタンの二酸化炭素リフォーミング反応があげられる。この反応は，貴金属を用いてはコストの面で工業化に適応できないため，主にニッケル触媒が用いられる。しかしながら，ニッケル触媒を用いると触媒表面上への炭素析出のため，触媒の失活や反応管の閉塞を引き起こす欠点がある。そこで，本研究ではアルミナ担持ニッケル触媒によるメタンの二酸化炭素リフォーミング反応における析出炭素を軽減させる研究の一環として，大きな表面積をもつメソポーラスアルミナを担体とした触媒（Ni/Al_2O_3（メソポーラス））について検討した。

【実験】 [触媒前駆体の調製] $5\%Ni/Al_2O_3$（メソポーラス）は，以下のように調製した。(i) エタノールに硝酸を加え，アルミニウムイソプロポキシドを溶解し，(ii) 別のエタノールにニッケルアセチルアセトナートと P123 を加えて攪拌したのち，(i)を加えてさらに攪拌した。静置後，1 ℃ min^{-1}で昇温しながら 700 ℃で焼成し，前駆体を得た。セリウムを添加した触媒は，アルミニウムイソプロポキシド溶液に硝酸セリウムを加えて同様に調製した。[リフォーミング反応] 常圧流通型反応装置を用いた。触媒前駆体 0.2 g を反応管に充填し，900 ℃で水素処理を行った。反応ガス（CH_4:CO_2=50:50 ml min^{-1}）を流通させ 700 ℃で反応活性を測定した。[熱重量分析による析出炭素量の測定] 反応後の触媒約 40 mg を用い，Ar:O_2=15:10 ml min^{-1} の混合ガス中 10 ℃ min^{-1} で 900 ℃まで昇温し重量の変化を測定した。

【結果と考察】 図1にアルミナの調製法およびセリウムの添加がメタンの転化率に与える影響を示す。$5\%Ni/Al_2O_3$（メソポーラス）は，6 hの反応の間約 61%のメタン転化率を示し，アルコキシド法により調製したアルミナを用いた触媒より高い転化率を示した。$5\%Ni/Al_2O_3$（メソポーラス）$10\%CeO_2$ は，セリウムを添加していない触媒とほぼ同様の転化率であった。図2に図1で用いた触媒の熱重量分析の結果を示す。析出炭素量は生成 CO 1 mol あたりの析出炭素の物質量で表した。$5\%Ni/Al_2O_3$（メソポーラス）は，$5\%Ni/Al_2O_3$（アルコキシド）と比較して析出炭素量が大きく減少した。$5\%Ni/Al_2O_3$（メソポーラス）$10\%CeO_2$ を用いると，6 h の反応で析出炭素量をさらに減少させることができた。

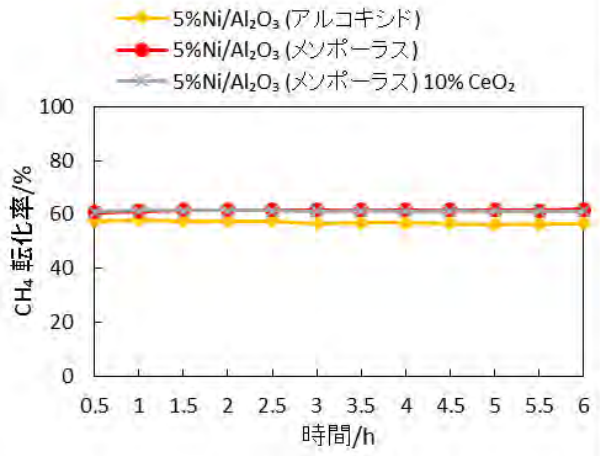


図 1. 各触媒のメタンの転化率

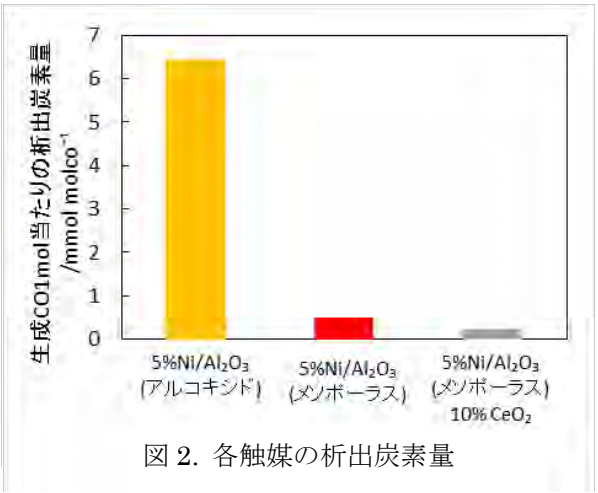


図 2. 各触媒の析出炭素量

Carbon dioxide reforming of methane by mesoporous alumina supported nickel catalyst

Tatsuya Okuno, 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)

A06 ゼオライト転換法による CHA 型ゼオライトの合成と水素吸着特性の評価

（富山大院・理工、富山大・水素研セ）　○中森拓実、田口明

【緒言】水素同位体の分離は、核融合炉燃料サイクルにおける D-T の分離、精製の他、医療、製薬、光ファイバ産業における廉価な重水素生産への応用が期待される。既存の水素同位体の分離方法として、深冷蒸留法、水素吸蔵合金や透過膜の利用が知られている。しかし、極低温（約 20 K）やウランの使用、金属材料の寿命等に課題があり、より温和かつ簡便な分離技術の開発が求められている。最近、8 員環細孔を有する LTA 型、MOR 型ゼオライトが、H_2、D_2 分離能を有することが報告された[1、2]。本研究では、LTA、MOR と同様に 8 員環細孔を有する CHA 型ゼオライトに着目し、その合成と水素吸着特性の評価を行った。

【実験】K^+イオン型の CHA は、文献に従い合成した[3]。市販の FAU 型ゼオライト(H-Y：東ソー)15.0 g に、45 wt% KOH 水溶液 16.1 ml と純水 119 ml を加え、30 秒間振り混ぜた後、100 ℃で 4 日間水熱合成を行った。冷却後、ろ過、水洗、乾燥（100 ℃）を行い、最後に 600 ℃、3 時間焼成を行った。以下、K-CHA と略記する。続いて、得られた K-CHA 1.5 g に、0.5 mol/l の $Ca(OH)_2$ 水溶液を 5 ml 加え、100 ℃で 3 日間水熱処理を行い、Ca-CHA を得た。H_2 吸着は 77K で行った。

【結果及び考察】合成した試料の XRD 測定の結果、K-CHA、Ca-CHA とも、CHA 型構造を有していることが分かった。Ar 吸着(87 K)より求めた表面積、細孔容積は、それぞれ K-CHA(9.52 m^2/g、0.0393 cm^3/g)、Ca-CHA(282 m^2/g、0.193 cm^3/g)であった。図 1 には LTA(5A)、MOR、FAU、K-CHA、Ca-CHA の H_2 吸着等温線を示した。LTA、MOR、および出発原料である H-Y では、I 型の吸着等温線が得られた。一方、合成した K-CHA では明確な吸着等温線は認められず、H_2 がほとんど吸着しないことが分かった。これに対し、イオン交換を行った Ca-CHA では、H_2 吸着が認められた。

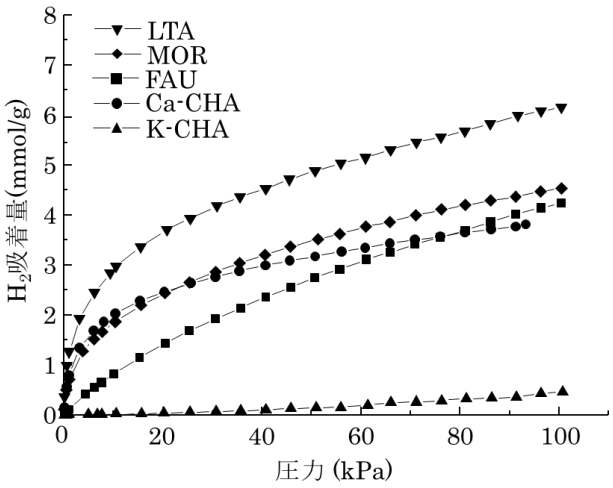


図 1　各ゼオライトの H_2 吸着等温線(77 K)

【参考文献】

[1] K.Kotoh et al., Fus.Eng.Des. 84(2009)1108. [2] Kawamura et al., Fus.Eng.Des. 83 (2008)1384. [3] M.Bourgogne et al., U.S. Patent 4,503,024 (1985).

Synthesis of CHA type zeolites by interzeolite conversion method and their hydrogen sorption properties.

Takumi Nakamori, 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

A07 湿度管理下における金属-有機配位結合性薄膜の合成

（北陸先端大院）○松澤俊孝，小野祐太朗，長尾祐樹

1. 緒言

薄膜材料はバルク材料にはない特性を示すことがあり、本研究室でも LbL(Layer by Layer)法で作製した薄膜材料がバルク材料とは異なる特性を示すことが確認された[1]。LbL 法は、多様な物質に適用可能であることから、その組合せは無限である。金属錯体を LbL 法で薄膜を作製する際には、湿度が薄膜の成長に影響を及ぼすことがわかってきた。そこで本研究では、湿度制御が可能な環境下で LbL 法を実施可能にするために、既存装置を使用する際の湿度を制御できるように改良した。また、金属-有機配位結合性薄膜の合成とその特性評価を行った。

2. 実験方法

Si 基板および SiO_2 基板を、10mM の 3-アミノプロピルトリメトキシシラン (APTMS)エタノール溶液に浸けて振とう機で 1h 攪拌することで表面修飾を行った。その後、0.11mM の 5,10,15,20-Tetrakis(4-carboxyphenyl)-porpherin-Co(Ⅱ)(Co-TCPP)溶液と 10mM の酢酸マンガン(Ⅱ)溶液に交互に浸け、吸着させた。湿度の管理は、小型交互吸着膜装置(アイデン, MC4000)をグローブボックス内に入れて窒素置換をすることで行った(Fig.1)。また、簡易グローブボックスに耐有機溶媒性を付加するためシリコンラバーを用いて内部を覆った。

作製した薄膜の積層状態は、紫外可視分光法(UV-vis)および X 線光電子分光法(XPS)で評価を行った。また、フーリエ変換赤外分光法(FTIR)で、薄膜中での H_2TCPP の状態を確認した。

3. 実験結果と考察

Fig.1 の装置において、湿度を 10%以下に抑えて実験可能なことを確認した。材料の合成結果とその特性評価については、当日に報告する。

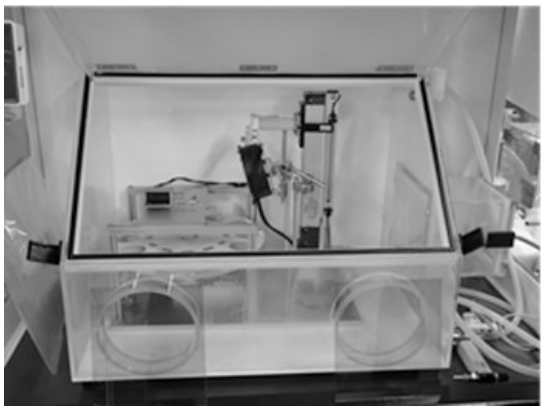


Fig.1 湿度管理可能な小型交互吸着膜装置

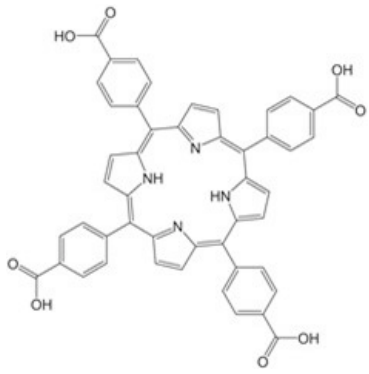


Fig.2 H_2TCPP の化学構造

[1] S. Laokroekkiat et al. *Langmuir*, **2016**, 32, 6648.

Synthesis of Metal-Organic Coordination Network Thin Film under Control Humidity.

Toshitaka Matsuzawa[1], Yutaro Ono[1], Yuki Nagao[1]

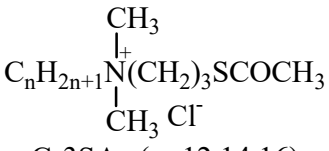
[1]School of Material Science, Japan Advanced Institute of Science and Technology (JAIST), Nomi, 923-1211, Japan

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

A08　チオエステル側鎖を有する刺激応答性カチオン界面活性剤の会合挙動

（金沢大理工）○新井 菜央・淺川 毅・太田 明雄・淺川 雅

【緒言】チオールの保護基としてチオエステルが良く利用され、加水分解により容易に脱離できる。本研究では、チオエステルを導入し、刺激応答性界面活性剤の会合挙動について検討した。疎水鎖長の異なる一連の界面活性剤を合成し、臨界ミセル濃度 cmc 等の水溶液物性を評価した。



C_n3SAc (n=12,14,16)

【実験】界面活性剤水溶液の電気伝導度は、HORIBA DS-52 を用いて 25℃で測定した。また、10^{-6}M 6-Methoxy-N-(3-sulfopropyl)quinolinium (SPQ)水溶液に界面活性剤を溶解し、日立 F-2700 を用いて 346nm で励起し、441nm における蛍光強度を測定した。また、10^{-7}M ピレン水溶液系では、335nm で励起し、371nm と 381nm における蛍光強度 I_1 と I_3 を記録した。

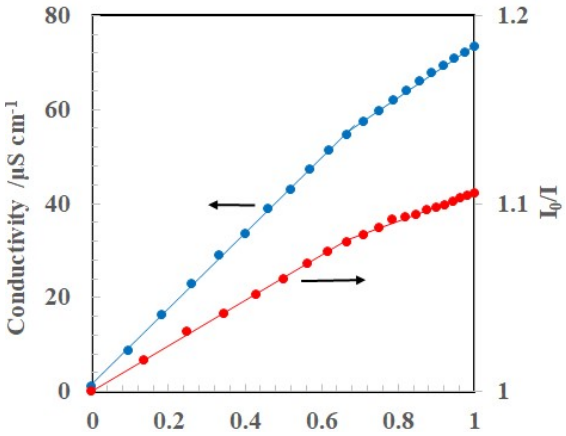


Fig. 1 C_{16}3SAc 水溶液の電気伝導度および SPQ 蛍光消光の Stern-Volmer プロット

【結果と考察】C_{16}3SAc 水溶液の電気伝導度、および塩化物イオンによる SPQ 蛍光消光の Stern-Volmer プロットを Fig.1 に示した。屈曲点から C_{16}3SAc の臨界ミセル濃度 cmc はそれぞれ、0.68, 0.64mM と求められ、良く一致した。また、C_n3SAc 系(n=12,14,16)におけるピレン蛍光強度比 I_1/I_3 を $C_{12}H_{25}N(CH_3)_3Cl$ (DTAC)系と比較して Fig.2 に示した。水系では I_1/I_3 は 1.88 を示すのに対し、ピレンがミセルに可溶化されるに伴い I_1/I_3 が 1.5 以下まで低下した。ミセルの微視的極性がメタノールに近いことが示唆され、チオエステルの導入によりミセルの微視的極性が高くなる傾向にあることが分かった。

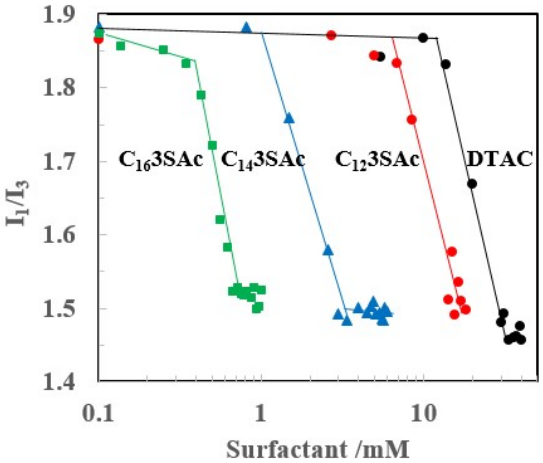


Fig. 2 ピレン蛍光強度比の界面活性剤濃度依存性

アルカリ加水分解に伴う生成物の分析、dithiothreitol (DTT)によるチオエステルの脱保護、cmc および会合状態の変化について調べた。

Aggregation Behavior of Stimuli Responsive Cationic Surfactants Containing Thioester Side Chain

Nao Arai, Tsuyoshi Asakawa, Akio Ota, Hitoshi Asakawa
School of Chemistry, College of Science and Engineering, Kanazawa University, Kakuma-machi, Kanazawa 920-1192, Japan　Tel: 076-234-4765, Fax: 076-234-4800, e-mail: asakawa@se.kazawa-u.ac.jp

A09　2 色 2 レーザー光を用いたスピロピラン/シクロデキストリン包接錯体の光イオン化

（福井工大院工）○矢野篤，竹下達哉，田中智一，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)を検討してきた。この **SP**/**CD** の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 1,3,3-Trimethylindolinobenzopyrylospiran (**SPb**)(Fig.1)を選定し、各 **CD** 共存下での 2 色 2 レーザー光照射時における光イオン化のメカニズムを検討した。

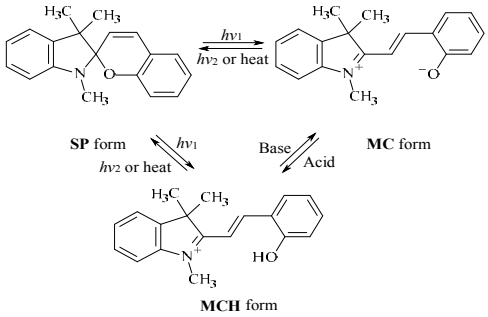


Fig.1 Photochromic reaction of **SPb**

【実験方法】アセトニトリルで溶解させた **SPb** 溶液と水で溶解させた α-, β-, γ-**CD** 溶液をそれぞれ 1:9 の体積比で混合した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(^{1st}266-, ^{2nd}355-nm/20, 20 mJ pulse^{-1}/Spectra-Physics:GCR-130-10, PRO-250-10)の 2 色 2 レーザー同時または逐次照射を用いて水和電子(e^-_{aq})の過渡吸収(ΔAbs.)を観測し、レーザー光照射後 1.5 μs または 4.5 μs の ΔAbs.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 **SPb** に 266-nm レーザー光照射後、720 nm に e^-_{aq} の ΔAbs.が観測された。このことから **SPb** 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 **SPb** の Y_{ion} はそれぞれ 1.9, 1.8, 1.1 倍に増大した。要因として、355-nm レーザーによる **SPb** の励起一重項状態(S_1) → 高励起状態(S_n)遷移、または ^{1st}266-nm レーザー光によって生成した異性体(**MC**, **MCH**)を ^{2nd}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、2 色 2 レーザー光照射を用いた TPI のメカニズムを明らかにするために、2 μs の遅延時間を設けた 2 色 2 レーザー光の逐次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 **SPb** の Y_{ion} はそれぞれ 2.5, 1.2, 1.1 倍に増大した。この結果より、α-**CD** 共存下において、^{1st}266-nm レーザー光照射時に生じた **MC** または **MCH** を ^{2nd}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** と同定される吸収波長における減少と、**MC** と同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、2 色 2 レーザー光照射により、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、各 **CD** の内径差に起因する包接錯体形成の差異によってイオン化の比率をコントロールできることが示唆された。

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

Photoionization of Spiropyran/Cyclodextrin Inclusion Complex by using Two-Color Two-Laser Irradiation.

Atsushi Yano, Tatsuya Takeshita, Tomokazu Tanaka, 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

A10 レーザー光を用いた各種シクロデキストリン共存下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, 田中智一, 原道寛*

【緒言】農薬は慢性毒性や人体へ影響を及ぼす可能性があり、高い残留性によって環境に悪影響を与える可能性も懸念されている。そこで本研究室ではこれまで、カーバメイト系殺虫剤等の農薬分子を対象とし、残留農薬の無害化を目的に、光分解の一つである 2 光子イオン化(TPI)について報告している [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**)と主に稲作で使われる窒素複素環系殺菌剤のフェリムゾン((*Z*)-2'-methylacetophenone-4,6-dimethylpyrimidin-2-ylhydrazone; ***Z*-Ferim**)に着目し、266-nm レーザー光を用いたシクロデキストリン(**CD**)共存下における TPI を検討した。

【実験方法】アセトニトリル(CH_3CN)中における **Bosc**(2.8×10^{-4} M)または ***Z*-Ferim**(1.5×10^{-4} M)と水における各 **CD**(α-, β-, γ-**CD**)(1.0×10^{-2}, 1.0×10^{-3} M)をそれぞれ 1:9 の体積比で混合し、包接錯体(**Bosc**/**CD**, ***Z*-Ferim**/**CD**)を調製した。サンプルの吸収スペクトル、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)を用いて測定した。その後、観測光としてキセノンランプを用い、Nd:YAG レーザー(266-nm/30, 20 mJ $pulse^{-1}$)(Spectra-Physics, GCR-130-10)を用いて、観測波長 720 nm における水和電子の過渡吸収(ΔAbs.)を観測した。得られた ΔAbs.値より **Bosc** および ***Z*-Ferim** のイオン化量子収率(Φ_{ion})を算出した。さらに、GC/MS(JEOL, JMS-Q1500GC)でレーザー光照射前後(積算 0, 256, 768)のサンプルを定性分析した。

【結果・考察】**Bosc**/**CD** の蛍光スペクトルは、CH_3CN 中における **Bosc** の蛍光極大波長(~360 nm)と比較して、~330 nm にブルーシフトした。加えて、^{1}H NMR 測定により、**Bosc**/**CD** の ^{1}H NMR スペクトルは各 **CD** のみと比較して、それぞれ高磁場シフトが観測され、**Bosc**/**CD** の包接錯体が形成していることが示唆された。また、266-nm レーザー光照射後、各 **CD** 共存下で **Bosc** の TPI が観測された。**Bosc**/**CD** の Φ_{ion} は γ-**CD** 共存下において最も高い値を示し、それぞれの Φ_{ion} は溶媒和による安定化エネルギーの影響に起因していることが示唆された。さらに、レーザー光照射による光分解の確認をするために、GC/MS で同条件の **Bosc**/**CD** の各サンプルの同定を検討した。その結果、レーザー光の照射回数が増えるごとに **Bosc** が減少し、分解していることが確認された。

***Z*-Ferim** においても、各 **CD** 共存下において 266-nm レーザー光照射による光イオン化が観測され、算出された Φ_{ion}(Fig.1)と τ との関係、プロダクトアナリシスについても合わせて報告する。

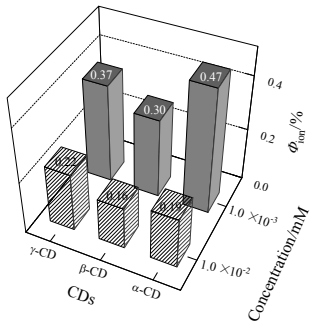


Fig.1 Column chart graph of Φ_{ion} of ***Z*-Ferim** in the presence of **CDs**(1.0×10^{-2}, 1.0×10^{-3} M) in CH_3CN/H_2O (1:9 v/v).

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

Photoionization of agrochemical molecules in the presence of cyclodextrin by using laser pulse

Mio Sasaki, Tatsuya Takeshita, Tomokazu Tanaka, 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

A11 シクロデキストリン水溶液中におけるピレン誘導体の2光子イオン化

（福井工大院工）○上松伯章，佐々木美緒，竹下達哉，原道寛*

【緒言】多環芳香族化合物は、有機デバイス材料や蛍光プローブなどへ幅広く応用されている一方で、難水溶性や耐候性、発癌性など環境や人体に負荷を与えるリスクも持ち合わせている。これまで、本研究室ではシクロデキストリン(**CD**)を用いた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})が溶媒和の安定化エネルギーによって増大すること、エキシマーの形成によって減少すること、蛍光寿命(τ)によって変化することを見出している[1,2]。本研究では6個のベンゼン環が縮環したDibenzo[*a*,*h*]pyrene(**DB[*a*,*h*]P**)を対象として、**CD**共存下におけるTPIを検討した。

【実験方法】アセトニトリル(CH_3CN)に**DB[*a*,*h*]P** (9.5×10^{-5} M)を溶解させた溶液と水(H_2O)に各種**CD** (α-**CD**, β-**CD**, γ-**CD**) (1.0×10^{-2} M, 1.0×10^{-3} M)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、**DB[*a*,*h*]P**と各種**CD**との包接錯体(**DB[*a*,*h*]P/CD**)を調製した。**DB[*a*,*h*]P/CD**の吸収スペクトル、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)で測定後、266-nmレーザー光(Spectra-Physics, GCR-130-10, 15 mJ pulse^{-1})を用いて水和電子(e^-_{aq})の過渡吸収(ΔAbs.)を観測した。レーザー光照射直後から1.5 μsのΔAbs.値より**DB[*a*,*h*]P**のΦ_{ion}を算出した。

【結果・考察】各種**CD** (1.0×10^{-2} M)共存下における**DB[*a*,*h*]P**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e^-_{aq}のΔAbs.が観測されたことから、**DB[*a*,*h*]P**の光イオン化が示唆された。しかし、1光子吸収(4.7 eV)では、**DB[*a*,*h*]P**のイオン化ポテンシャル6.2 eVに届かないため、**DB[*a*,*h*]P**の光イオン化は励起一重項状態(2.7 eV)を経たTPIであることが確認された。α-**CD**、β-**CD**、γ-**CD**共存下における**DB[*a*,*h*]P**のΦ_{ion}はそれぞれ3.6%、2.3%、1.5%、τはそれぞれ0.8 ns、5.9 ns、19.1 nsと得られた。この結果より、**DB[*a*,*h*]P/CD**のTPIはτに依存しないことが明らかとなった。よって、**DB[*a*,*h*]P/CD**のΦ_{ion}の差異は**CD**の空孔サイズによる溶媒和の安定化エネルギーまたはエキシマーの形成に起因している可能性が考えられる。この根拠として、**DB[*a*,*h*]P/CD**の蛍光スペクトルを測定した結果、γ-**CD**共存下においてエキシマーに由来する蛍光が530 nm付近に観測された(Fig. 1)。しかしながら、最も高いΦ_{ion}を示した**DB[*a*,*h*]P**/α-**CD**においてもエキシマー蛍光が観測されたことから、**DB[*a*,*h*]P/CD**のΦ_{ion}の差異は溶媒和の安定化エネルギーに起因していると示唆された。結果として、**DB[*a*,*h*]P/CD**のTPIにはα-**CD**が最も有用であることが明らかになった。各種**CD**の濃度効果(1.0×10^{-2} M → 1.0×10^{-3} M)および**DB[*a*,*h*]P**の1個のベンゼン環の縮環位置が異なるDibenzo[*a*,*l*]pyreneのTPIとの比較検討も合わせて報告する。

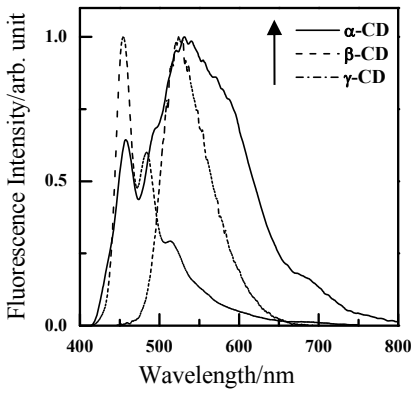


Fig. 1 Normalized fluorescence spectra of **DB[*a*,*h*]P/CD** in CH_3CN/H_2O (1:9 v/v).

【参考文献】1) T. Takeshita, M. Hara *et al.*, *J. Photochem. Photobiol., A*, **2016**, *321*, 128-136. 2) T. Takeshita, M. Hara *et al.*, *Memoirs of Fukui Univ. of Tech*, **2017**, *47*, 137-144.

Two-Photon Ionization of Pyrene Derivatives in Cyclodextrin Aqueous Solution

Takanori Uematsu, Mio Sasaki, Tatsuya Takeshita, 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

A12 シクロデキストリン共存下における 2T-NATA のレーザー光イオン化

（福井工大環境情報 [1]・福井工大院工 [2]）
○吉田章恵 [1]，上松伯章 [2]，佐々木美緒 [2]，竹下達哉 [2]，原道寛 [1, 2*]

【緒言】有機エレクトロニクスルミネッセンス素子の正孔輸送材料の 1 つとして用いられている 4,4',4''-tris[2-naphthyl(phenyl)amino]triphenylamine (**2T-NATA**, Fig. 1)は、耐候性や難水溶性のような特性を有している。そのため、環境中へ残留する可能性が懸念される。先行研究として、本研究室ではシクロデキストリン(**CD**)を用いた有機化合物の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、**CD** の空孔サイズに起因する溶媒和の安定化エネルギーの寄与や蛍光寿命(τ)の変化によってイオン化量子収率(Φ_{ion})に差異が生じることを報告している [1)]。本研究では **2T-NATA** を対象として、各 **CD** 共存下における TPI を検討した。

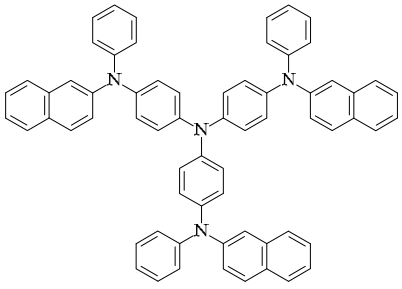


Fig. 1 Molecular structure of **2T-NATA**.

【実験方法】**2T-NATA** (6.6×10^{-5} M)を溶解したアセトニトリル(CH_3CN)溶液と各種 **CD** (α-**CD**、β-**CD**、γ-**CD**)水溶液(1.0×10^{-2} M)をそれぞれ 1:9 の体積比で混合し、サンプルとした。調製したサンプルの吸収スペクトル、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。その後、Nd:YAG レーザー(266 nm, 20 mJ pulse^{-1}) (Spectra-Physics, GCR-130-10)を用いて、水和電子(e^-_{aq})の過渡吸収(ΔAbs.)を観測した。レーザー光照射直後から 1.5 μs の ΔAbs.値を用いて Φ_{ion} を算出した。

【結果・考察】CH_3CN 中における **2T-NATA** の蛍光スペクトルを測定した結果、~445 nm に蛍光極大波長が観測された(Fig. 2)。一方、γ-**CD** 水溶液中では~460 nm に蛍光極大波長が観測された。この結果より、**2T-NATA** と γ-**CD** との包接錯体の形成が示唆された。また、この結果は α-**CD** および β-**CD** 水溶液中においても確認された。次に、各 **CD** 共存下における **2T-NATA** 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} に帰属する ΔAbs.が観測された。この結果は **2T-NATA** の光イオン化を示している。しかし、266-nm レーザー光の 1 光子のエネルギー(4.7 eV)では **2T-NATA** のイオン化ポテンシャル(6.2 eV)に 1.5 eV 届かないため、**2T-NATA** の光イオン化は 2 光子が関与していること、すなわち TPI であることが示唆された。合わせて、各 **CD** 共存下における **2T-NATA** の Φ_{ion} と τ との関係についても報告する。

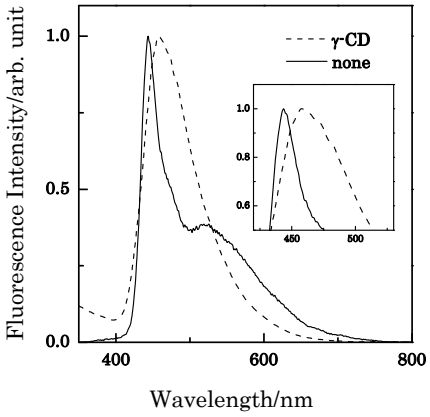


Fig. 2 Normalized fluorescence spectra of **2T-NATA** (6.6×10^{-5} M) in CH_3CN (solid line) and in H_2O/CH_3CN (9:1 v/v) containing a γ-**CD** (1.0×10^{-2} M, dashed line).

【参考文献】1) T. Takeshita, Y. Kasaba, and M. Hara, *J. Photochem. Photobiol., A*, **2016***, 321*, 128.

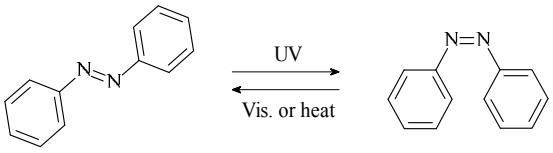
Laser Photonionization of 2T-NATA in the Presence of Cyclodextrin

Akie Yoshida[1], Takanori Uematsu[2], Mio Sasaki[2], Tatsuya Takeshita[2], Michihiro Hara[1, 2*]
Department of Environmental and Food Sciences[1], Department of Applied Science and Engineering[2],
Fukui University of Technology, Fukui 910-8505, Japan
Tel: 0776-29-2446, Fax: 0776-29-2446, e-mail: hara@fukui-ut.ac.jp

A13 レーザー光照射によるシクロデキストリン共存下アゾベンゼンの光イオン化

（福井工大環境情報[1]・福井工大院工[2]）
○桑瀬篤志[1]，上松伯章[2]，佐々木美緒[2]，竹下達哉[2]，原道寛[1,2]*

【緒言】フォトクロミック分子として知られているアゾベンゼン誘導体(**Azo**)はアゾ色素として、さまざまな産業に用いられており、UV 光照射による *trans*-to-*cis* 異性化および Vis.光照射または熱による *cis*-to-*trans* 異性化を示す(Fig. 1)。これまで、本研究室ではシクロデキストリン(**CD**)共存下におけるフォトクロミック分子のレーザー光イオン化を検討し、**CD** 包接に伴う光異性化反応の抑制によってイオン化量子収率(Φ_{ion})が増大することを見出している[1)]。本研究では **CD** 共存下における *trans*-**Azo** (*t*-**Azo**)のレーザー光イオン化を検討した。



trans-form (*t*-**Azo**) *cis*-form (*c*-**Azo**)

Fig.1 *Cis-trans* photoisomerization of azobenzene (**Azo**).

【実験方法】アセトニトリルに溶解した *t*-**Azo** 溶液(2.6 × 10^{-4} M)と水に溶解した各種 **CD** (α-**CD**、β-**CD**、γ-**CD**)溶液(1.0 × 10^{-2} M)をそれぞれ 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および蛍光スペクトルをそれぞれ分光光度計(HITACHI, U-3310)、蛍光分光光度計(Perkin Elmer, LS55)を用いて測定した。その後、Nd:YAG レーザー(266 nm, 20 mJ pulse^{-1}, Spectra-Physics: GCR-130-10)を用いたレーザーフラッシュフォトリシス法により、観測波長 720 nm における水和電子(e^-_{aq})の過度吸収(ΔAbs.)を観測した。レーザー光照射直後から 1.5 μs の値を用いて *t*-**Azo** の Φ_{ion} を算出した。また、観測波長 430 nm で観測した *cis*-**Azo** (*c*-**Azo**)の ΔAbs.値より、*trans*-to-*cis* 異性化量子収率($\Phi_{t\rightarrow c}$)を算出した。

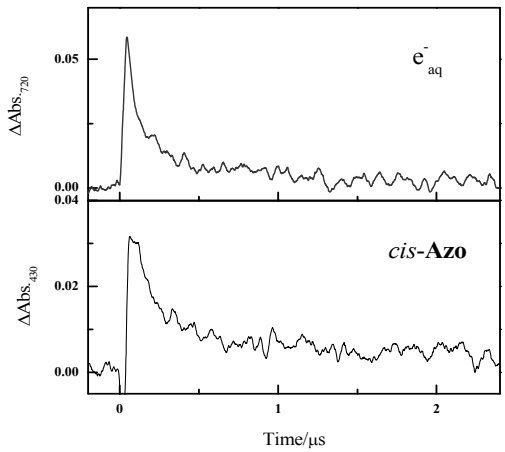


Fig. 2 Time profiles of ΔAbs. of *t*-**Azo**/γ-**CD** solution irradiated with a 266-nm laser pulse with intensity *I*. Top and bottom indicates the ΔAbs. of e^-_{aq} and *c*-**Azo**, respectively.

【結果・考察】各 **CD** 共存下における *t*-**Azo** に対して 266-nm レーザー光を照射した結果、観測波長 720 nm において e^-_{aq} に帰属する ΔAbs.が観測された(Fig. 2, top)。この結果は *t*-**Azo** の光イオン化を示している。しかし、266 nm 光の 1 光子のエネルギー(4.7 eV)では *t*-**Azo** のイオン化ポテンシャル(6.5 eV)に 1.8 eV 届かない。そのため、*t*-**Azo** の光イオン化は 2 光子が関与した TPI であると示唆された。また、*t*-**Azo** の Φ_{ion} は各 **CD** 共存下において 0.5% - 2.0%と算出され、**CD** の空孔サイズによる差異が確認された。同様に、観測波長 430 nm に *c*-**Azo** の ΔAbs.が観測され(Fig. 2, bottom)、$\Phi_{t\rightarrow c}$ の値は 8.7 - 26.6%と算出された。Φ_{ion} と $\Phi_{t\rightarrow c}$ の関係についても合わせて報告する。

【参考文献】1) T. Takeshita, H. Kurata, and M. Hara, *J. Photochem. Photobiol., A*, **2017**, *344*, 28.

Photoionizatuon of azobenzene included in cyclodextrin by using laser-pulse irradiation

Atsushi Kuwase[1], Mio Sasaki[2], Tatsuya Takeshita[2], Michihiro Hara[1,2*]
Department of Environmental and Food Sciences[1], Department of Applied Science and Engineering[2], Fukui University of Technology, Fukui 910-8505, Japan
Tel: 0776-29-2446, Fax: 0776-29-2446, e-mail: hara@fukui-ut.ac.jp

A14 レーザーパルスを用いたシクロデキストリン共存下における ジフェニルアセチレンの光イオン化

（福井工大環境情報[1]・福井工大院工[2]）
○鳥取央[1]，上松伯章[2]，佐々木美緒[2]，竹下達哉[2]，原道寛[1,2*]

【緒言】アセチレンの両端がフェニル基で置換されたジフェニルアセチレン(**DPA**, Fig. 1)は、分子ワイヤーや液晶の材料として使用されている。しかし、**DPA** は難水溶性や耐候性などの特性を有するため、環境中へ残留し、負荷を与える可能性が懸念される。これまで、本研究室ではシクロデキストリン(**CD**)水溶液中における芳香族炭化水素のレーザー2 光子イオン化(TPI)を検討し、イオン化量子収率(Φ_{ion})が溶媒和の安定化エネルギー、エキシマー形成、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、各種 **CD** 水溶液中における **DPA** を対象として、レーザー光照射による TPI を検討した。

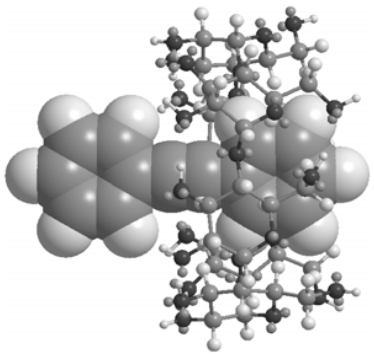


Fig. 1 Minimum energy structure of **DPA**/α-**CD** calculated by MM2.

【実験方法】アセトニトリルに **DPA** (5.0×10^{-5} M)を溶解させた溶液と水に各種 **CD** (α-**CD**、β-**CD**、γ-**CD**) (1.0×10^{-2} M, 1.0×10^{-3} M)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、**DPA** と各種 **CD** との包接錯体(**DPA**/**CD**)を調製した。**DPA**/**CD** の吸収スペクトル、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)で測定後、Nd:YAG レーザー(Spectra-Physics, GCR-130-10, 266 nm, 20 mJ pulse^{-1})を用いて水和電子(e^-_{aq})の過渡吸収(ΔAbs.)を観測した。レーザー光照射から 1.5 μs 後の ΔAbs.値より **DPA** の Φ_{ion} を算出した。

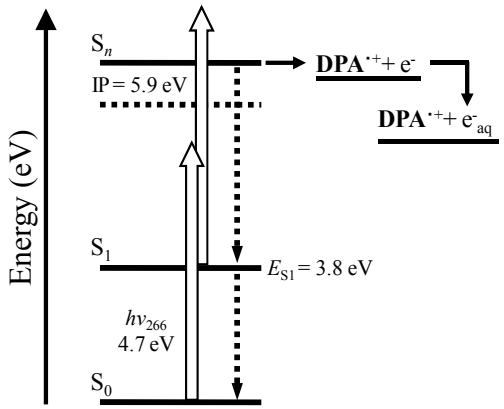


Fig. 2 Energy level diagram of **DPA** showing states involved in TPI using laser at 266 nm. White and dashed arrows show the photoabsorption and energy dissipation, respectively.

【結果・考察】各種 **CD** (1.0×10^{-2} M)共存下における **DPA** に 266-nm レーザー光を照射した結果、観測波長 720 nm に ΔAbs.が観測された。このことから、e^-_{aq} の形成、すなわち **DPA** の光イオン化が示唆された。しかし、266-nm レーザー光の 1 光子のエネルギー(4.7 eV)では、**DPA** のイオン化ポテンシャル(5.9 eV)に 1.2 eV 届かない。よって、**DPA** の光イオン化は励起一重項状態(3.8 eV)を経た TPI であることが示唆された(Fig. 2)。また、α-**CD**、β-**CD**、γ-**CD** (1.0×10^{-2} M)共存下における **DPA** の Φ_{ion} は 0.4% - 1.9%と算出され、**CD** の空孔サイズによる Φ_{ion} の差異が観測された。Φ_{ion} と τ との関係および各種 **CD** の濃度効果(1.0×10^{-2} M → 1.0×10^{-3} M)についても合わせて報告する。

【参考文献】1) T. Takeshita, Y. Kasaba, and M. Hara, *J. Photochem. Photobiol., A*, **2016**, *321*, 128.

Photoionization of Diphenylacetylene in the Presence of Cyclodextrin by using Laser Pulse Irradiation

Akira Tottori[1], Takanori Uematsu[2], Mio Sasaki[2], Tatsuya Takeshita[2], Michihiro Hara[1,2]*
Department of Environmental and Food Sciences[1], Department of Applied Science and Engineering[2], Fukui University of Technology, 910-8505, Japan
Tel: 0776-29-2446, Fax: 0776-29-2446, e-mail: hara@fukui-ut.ac.jp

A15　2 レーザー光照射によるシクロデキストリン共存下ベンゾチオフェン系ジアリールエテン誘導体の光イオン化

（福井工大環境情報 [1]・福井工大院工 [2]）○箕﨑知香 [1]，矢野篤 [2]，竹下達哉 [2]，原道寛 [1,2*]

【緒言】フォトクロミック分子の 1 つであるジアリールエテン誘導体(**DE**)は優れた熱安定性や光異性化の繰り返し耐久性を有するため、光デバイスや光メモリーへの応用が期待されている [1]。しかしながら、**DE** の優れた耐久性は環境中へ残留する要因となる可能性が懸念される。これまで、我々は低負荷環境中における **DE** の光分解を目的として、266-nm レーザー光照射を用いたシクロデキストリン(**CD**)水溶液中における **DE** の光イオン化を検討しており、**CD** の包接に伴う光異性化反応の抑制によってイオン化量子収率(Φ_{ion})が増大することを報告している [2]。また、2 つのレーザー光(266*532 nm)同時照射によってイオン化収率(Y_{ion})が増大することを報告している。しかしながら、**CD** 水溶液中における **DE** の効率的な光イオン化を誘起する波長選択の検討は行われていない。そこで、本研究では **DE** の中から 1,2-bis(2-methylbenzo[*b*]thiophen-3-yl)-3,3,4,4,5,5-hexafluoro-1-cyclopentene (**DEph**)を選定し、355-nm および 355*532-nm レーザー光照射を用いた **CD** 水溶液中における光イオン化を検討した。また、266-nm および 266*532-nm レーザー光照射時に得られた結果との比較検討も行った。

【実験方法】アセトニトリルに溶解した **DEph** 溶液(1.2×10^{-4} M)と各種 **CD** (α-**CD**、β-**CD**、γ-**CD**)水溶液(1.0×10^{-2} M)をそれぞれ 1:9 の体積比で混合し、サンプルとした。調製したサンプルの吸収スペクトルおよび蛍光スペクトルをそれぞれ分光光度計(HITACHI, U-3310)、蛍光分光光度計(Perkin Elmer, LS55)を用いて測定した。その後、Nd:YAG レーザー(355 nm/532 nm) (Spectra-Physics, PRO-250-10)を用いて水和電子(e^-_{aq})の過渡吸収(ΔAbs.)を観測した。レーザー光照射から 1.5 μs 後の ΔAbs.値を用いて Φ_{ion} および Y_{ion} を算出した。

【結果・考察】各 **CD** 共存下における **DEph** に 355-nm レーザー光を照射した結果、観測波長 720 nm に e^-_{aq} の ΔAbs.が観測された。この結果より、**DEph** の光イオン化が確認された [2]。ここで、α-**CD**、β-**CD**、γ-**CD** 共存下における **DEph** の Φ_{ion} は、それぞれ 0.22%、0.72%、2.0%と算出され、**CD** の空孔サイズとともに増大することが確認された(Table 1)。これは、**CD** の包接に伴う **DEph** の光異性化反応の抑制に起因していると示唆された。次に、355*532-nm レーザー光を用いた各 **CD** 共存下における **DEph** の光イオン化を検討した結果、355-nm レーザー光照射時と比較して Y_{ion} は 1.6 倍以上に増大することが確認された。ここで、532-nm レーザー光のみでは **DEph** の光イオン化は確認されなかった。よって、Y_{ion} の増大は 355-nm レーザー光による基底状態 → 励起一重項状態(S_1)への遷移、532-nm レーザー光による S_1 → 高励起状態への遷移に起因していると示唆された。266-nm および 266*532-nm レーザー光を用いて得られた結果との比較についても合わせて報告する。

Table 1 Ionization quantum yields (Φ_{ion}^{355}) and ionization yields (Y_{ion}^{355} and $Y_{ion}^{355*532}$) of **DEph** (1.2×10^{-5} M) in the presence of **CD** (1.0×10^{-2} M) in CH_3CN/H_2O (1:9 v/v) using 355-nm and 355*532-nm laser pulse irradiation.

CD	Φ_{ion}^{355} (%)	Y_{ion}^{355} (%)	$Y_{ion}^{355*532}$ (%)	$Y_{ion}^{355*532}/Y_{ion}^{355}$
α-**CD**	0.22 ± 0.01	1.2	1.9	1.6
β-**CD**	0.72 ± 0.12	1.9	3.6	1.9
γ-**CD**	2.0 ± 0.2	7.7	12.6	1.6

【参考文献】1) M. Irie *et al*., *Chem. Rev*., **2014**, *144*, 12174.　2) T. Takeshita, H. Kurata, and M. Hara, *J. Photochem. Photobiol*., *A*, **2017**, *344*, 28.

Photoionization of Benzothiophene based Diarylethene Derivatives in the Presence of Cyclodextrins by using Two-Laser-Pulse Irradiation

Chika Minosaki[1], Atsushi Yano[2], Tatsuta Takeshita[2], Michihiro Hara[1,2*]
Department of Environmental and Food Sciences[1], Department of Applied Science and Engineering[2], Fukui University of Technology, Fukui 910-8505, Japan
Tel: 0776-29-2446, Fax: 0776-29-2446, e-mail: hara@fukui-ut.ac.jp

A16　セバシン酸イミダゾリウム結晶のプロトン伝導と分子運動

（金沢大理工）○平松歩美，成瀬真仁，山岸諒，雨森翔悟，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塩も、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。このジカルボン酸イミダゾリウム塩結晶の 1 つ､セバシン酸イミダゾリウム塩は 333K 付近で約 10^{-3} S/cm のプロトン伝導性を示すことが報告されているが[1]、その詳細なプロトン伝導機構はわかっていない。そこで、本研究では固体 ^{2}H NMR を用いてセバシン酸イミダゾリウム結晶中の分子運動を解析し、プロトン伝導性との関係を考察することを目的とした。

【実験】　試料のセバシン酸イミダゾリウム結晶（イミダゾールとセバシン酸の組成比が 1:1）は、イミダゾールとセバシン酸をそれぞれ無水酢酸エチルに溶解させ、モル比 2:1 で混合し、加熱溶解させ、急冷後に静置することで得られた。なお、固体 ^{2}H NMR の試料の調製には、炭素と結合した水素のみを重水素化したイミダゾールを用いた。

【結果・考察】試料のプロトン伝導率の温度変化を図 1 に示す。図 1 で表されている 320K は、DSC 測定により得られた固相間相転移温度である。昇温時における伝導率は、320K 付近から急激に増加した。また、339K で 1.2×10^{-4} S/cm に達した。一方、降温時では、320K までは昇温時と同等の伝導率を保っていた。320K 以降、降温する際は、昇温時よりも高い伝導率を示していた。次に、固体 ^{2}H NMR のスペクトルの結果を報告する。固体 ^{2}H NMR のスペクトル解析結果から、イミダゾリウムイオンの状態は、静止状態と等方回転運動状態に帰属された。スペクトルから見積もられた等方回転運動成分の存在比の温度変化を図 2 に示す。昇温時において、320K 付近から等方回転運動成分の急激な増大が観測された。一方、降温時では、等方回転運動の存在比は緩やかに減少した。従ってプロトン伝導率の温度変化（図 1）と同傾向を示すことが分かった。以上の結果から、低温相から高温相への転移に伴い、等方回転運動をするイミダゾール分子が増加することで高いプロトン伝導性を示すようになると考えられる。

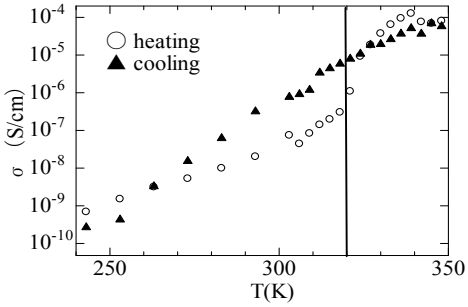


図 1. プロトン伝導率の温度変化。実線は固相間転移の温度(320K)に対応する。

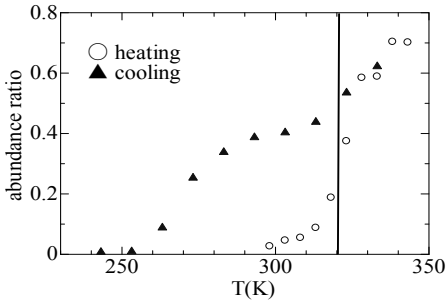


図 2. イミダゾリウムイオンの等方回転運動の存在比の温度変化。実線は固相間相転移の温度(320K)に対応する。

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

Molecular motion and proton conductivity in Imidazolium Sebacate Crystal

Ayumi Hiramatsu, Masahito Naruse, Shogo Amemori, 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: aonaoon@stu.kanazawa-u.ac.jp

C01　　九谷ダムおよび上流域の水質調査

（金沢工業大学）○渡辺大志、福田涼太、土佐光司

1．緒言

九谷ダムでは、夏期にカビ臭を発生する藻類が異常増殖し、問題となっている。藻類の増殖にはリンや窒素などの栄養塩が必要である。栄養塩の流入源の特定するため、九谷ダムおよび上流域の水質調査を行った。

2．調査方法

九谷ダムおよび上流域を対象に採水を行い、その水質を測定した。調査項目は全リン、全窒素、大腸菌、大腸菌群、藻類観察である。全リンはモリブデン法、全窒素は紫外線吸光光度法、大腸菌・大腸菌群は特定酵素基質および最確数法により測定した。藻類は顕微鏡観察により分類・係数した。

3．調査結果

図 1 にダム湖の全リン、全窒素の季節変化を示す。全リンおよび全窒素は 8 月以降にダム湖での急激な増加がみられた。ろ過試料の全リンおよび全窒素は未ろ過試料に比べて大きくは増加しなかったため，これは藻類が栄養塩を取り込み増殖したためであると考えられる。顕微鏡観察においても、*Anabaena* は 8 月以降に多くみられた。図 2 に 9 月の全リン、全窒素の空間的変化を示す。古九谷大橋で全リン・全窒素濃度が高かったが，上流の風吹橋ではこれらの濃度はより低かった。したがって，これらのリンおよび窒素は千束川からの流入であると考えられる。大腸菌および大腸菌群は全採水地点で陽性であった。これは上流に生息する動物または釣り人や入山者由来である可能性が考えられた。

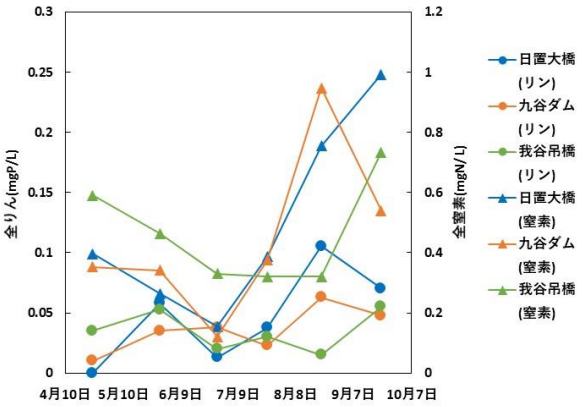


図 1 ダム湖周辺の全リン、全窒素濃度の変化

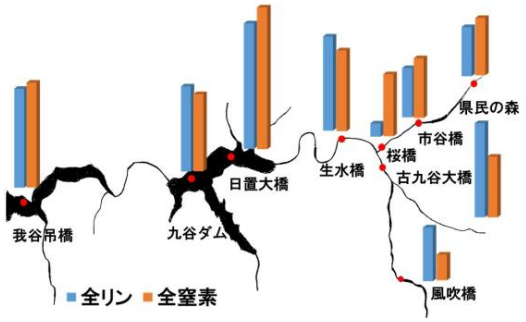


図 2 九谷ダムおよび周辺の全リン、全窒素（2017 年 9 月）

The survey of water quality at Kutani dam and basin

Daishi Watanabe, Ryota Fukuda, Koji Tosa

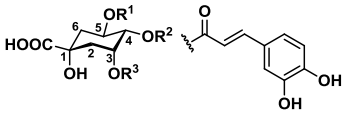
Department of Applied Chemistry, Kanazawa Institute of Technology, Ishikawa 921-8501, Japan

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

C02　コーヒーポリフェノールの抗酸化反応機構

（金沢大院自然科学）○中嶋佑吾・一谷正己・本田光典・国本浩喜

【緒言】コーヒーには高い抗酸化活性を有するカフェオイルキナ酸 (CQAs, **Fig. 1**)が多く含まれている。我々は CQAs が持つ抗酸化作用の反応機構の解明を目的とした研究を進めており、これまでに CQAs が酸化されて *o*-キノン体が生成すること、および反応系内に求核剤が存在すると、*o*-キノンへの付加反応によりカテコール構造が再生することを見出している(**Scheme 1**)。本研究では CQAs のモデル化合物として 4-メチルカテコール(MC: R = CH_3)に着目し、*o*-キノンへの変換と引き続く *N*-アセチルシステイン(NAC)またはメタノール(MeOH)の求核付加反応について、UV-vis、NMR スペクトル、および LC/MS 測定により検討した。



Compds.	Abbr.	R^1	R^2	R^3
3-Caffeoylquinic acid	3-CQA	H	H	CA
4-Caffeoylquinic acid	4-CQA	H	CA	H
5-Caffeoylquinic acid	5-CQA	CA	H	H

Fig. 1　Chemical structure of CQA derivatives.

【実験】MC をアセトニトリル中で、別途調製した過ヨウ素酸担持樹脂で酸化した。生成した *o*-キノンの溶液に求核剤として NAC および MeOH を加えて、反応を LC/MS で追跡した。また、反応生成物を分取 HPLC により単離して NMR により構造決定した。

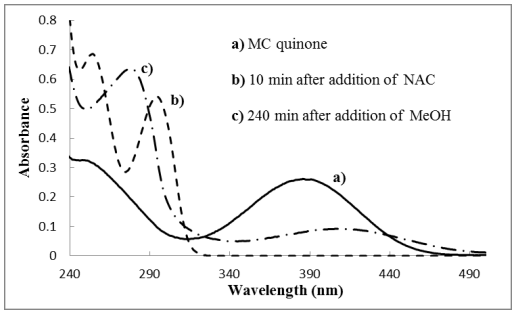
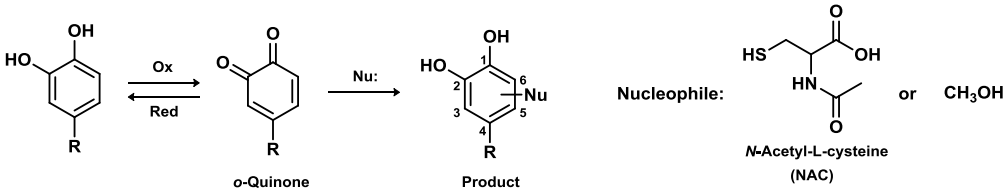


Fig. 2　UV-vis spectra of the reaction mixture.

【結果と考察】UV-vis スペクトル(**Fig. 2**)および LC/MS は、MC の過ヨウ素酸酸化により MC キノンが生成することを示唆している。MC キノンの溶液に NAC を加えると、*o*-キノン特有の 400 nm 付近の吸収が消失して 294 nm、254 nm に新たな吸収を生じ、生成物の NMR スペクトルより *o*-キノンの 6 位への求核付加物であることが判明した。一方、MeOH を用いた反応では、407 nm、278 nm に吸収帯を生じる。これは MeOH が *o*-キノンの 5 位に求核付加して 5-メトキシ MC が生成した後に、未反応のキノン体が酸化剤として働き、5-メトキシ MC キノンが生成したためである。二分子付加体の構造決定についてはポスターにて報告する。



Scheme 1　Reaction mechanism of catechol structure regeneration.

Antioxidant Reaction Mechanism of Coffee Polyphenols
Yu-Go Nakashima, Masaki Ichitani, Mitunori Honda, Ko-Ki Kunimoto
Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University, Kakuma-machi, Kanazawa, Ishikawa 920-1192, Japan
Tel: 076-234-4789, Fax: 076-234-4800, e-mail: honda@se.kanazawa-u.ac.jp

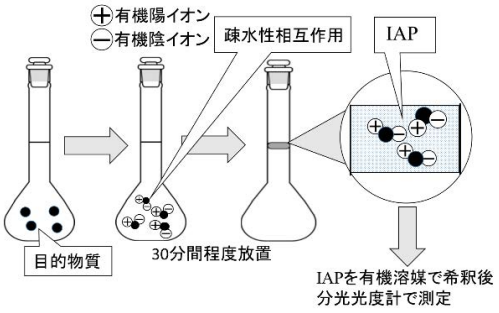
C03　有機イオン会合体の自発的相分離を利用する亜硝酸イオン濃縮法の開発と環境水への応用

(富山大学院理工(理))○伊藤　慶，公地 雄大，岡崎 琢也，佐澤 和人，
田口　茂，倉光 英樹，波多 宣子

【緒言】水中の亜硝酸態窒素は主に、し尿や下水等の混入によるアンモニア態窒素の酸化過程で生ずるものであり、水の汚染を推定する指標となっている．また、環境基準も定められており精度の高い測定が求められている．本研究室ではイオン会合体相(IAP)への抽出を利用する高濃縮/分離法を開発し、微量成分の高感度計測に応用してきた．これは試料水に有機陽イオンと有機陰イオンを加え IAP を生成させ、水中の微量成分を抽出し、適切な分析機器で測定する方法である．本研究室では、IAP が遠心分離操作を必要とせず自発的に相分離する条件を見出した．今回、この方法を亜硝酸の分離/濃縮/吸光光度定量に応用した．

【実験】亜硝酸を含む試料溶液(50 mL)をナフチルエチレンジアミン吸光光度法(JIS 法)に従って赤色のアゾ化合物を生成し、有機陽イオンと有機陰イオンを添加し IAP を生成させ、アゾ化合物を濃縮した．IAP 相を少量の有機溶媒で濁りを取り、塩酸を添加し、分光光度計での測定のため諸条件を検討した．

【結果と考察】<u>諸条件の検討</u>　IAP を構成する有機陽イオン(エチルヘキシルオキシプロピルアミン($EHOPA^+$))と有機陰イオン(ドデシル硫酸ナトリウム(DS^-))の最適濃度を検討した．$EHOPA^+$およびDS^-濃度の最適濃度は、29 mmol/L および 14 mmol/L であった．アゾ化合物生成後、酢酸ナトリウムを加えることで抽出率、濃縮率が上昇した．IAP の濁りを取るための有機溶媒をエタノール、2-メトキシエタノール、アセトン、ジメチルホルムアミドの 4 種類で検討した結果、感度が良く、環境負荷が小さいという観点からエタノールを選択した．溶解後、塩酸を加えアゾ化合物を酸性条件にすることで感度が上昇した．



図：自発的に相分離するイオン会合体抽出法の原理

<u>検出限界</u>　検出限界および濃縮率は 0.9 μg NO_2^-/L および 70 倍であった．

<u>応用</u>　河川水(古川)に応用した結果、29.3±0.9$_8$ μg NO_2^-/L であり、相対標準偏差は 3.3%であった．このことから河川水には精度良く応用することができた．

In situ spontaneous formation of organic ion associate phase for pre-concentration of nitrite and its application to environmental water

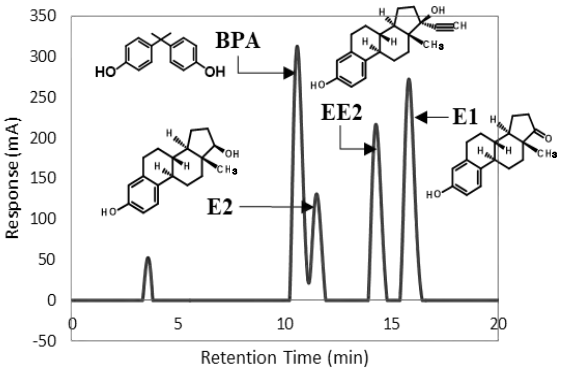
Kei Ito, Takahiro Kochi, Takuya Okazaki, Kazuto Sazawa, Shigeru Taguchi, Hideki Kuramitz, Noriko Hata
Graduate School of Science and Engineering (Science Div.), University of Toyama, 930-8555, Japan
Tel: 076-445-6670, Fax: 076-445-6670, e-mail: noriko@sci.u-toyama.ac.jp

C04

水相から生成する有機イオン会合体相抽出による微量ビスフェノール A およびエストロゲンの濃縮/HPLC/電気化学検出法の開発

（富山大院理工（理））○片桐 咲良，公地 雄大，岡崎 琢也，佐澤 和人，
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(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。IAP 抽出法と HPLC/電気化学検出を組み合わせたビスフェノール A (BPA)の定量は開発したが，BPA・エストロゲンの同時定量法は開発していない。エストロゲンはフェノール性水酸基をもつため、電気化学検出が可能である。そこで，BPA・エストロゲンの IAP 抽出，HPLC/電気化学検出による同時定量を試みた。



図：BPA・エストロゲンのクロマトグラム

【実験】最適な分析条件の検討：移動相としてアセトニトリル(ACN)と 0.2%リン酸を用い，その混合割合と流速を変化させながら，BPA，エストロン(E1)，17β-エストラジオール(E2)，エチニルエストラジオール(EE2) 混合溶液を HPLC 電気化学検出器で測定した。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，生成された IAP を 20 μL 分取し，HPLC 電気化学検出器で測定した。

【結果と考察】本研究室にて，BPA の測定で用いられていた条件である，移動相：ACN:0.2%リン酸＝60:40，流速：0.5mL/min で BPA とエストロゲンを同時測定すると，分析物のピークが重なるため測定できない。そのため，この条件から，移動相の 0.2%リン酸の割合を増やし，BPA より疎水性の高いエストロゲンの検出を遅らせることで,4 つの分析種のピークを分けることができた。その中でも測定時間が最短となる，移動相：ACN:0.2%リン酸＝50:50，流速：0.5mL/min を最適とした。IAP 抽出は、エチルヘキシルオキシプロピルアンモニウムイオン($EHOPA^+$)とドデシル硫酸イオン(DS^-)の組み合わせで試みた。IAP の測定では， BPA・エストロゲンのピーク付近にピークが現れ，測定に影響が見られる。そのため，今後の実験では，電圧を変更することで妨害ピークを下げるか，もしくは IAP 構成イオンの組み合わせを変更し，BPA とエストロゲンが同時定量できる条件を検討する。

Formation of Organic Ion Associate Phase from Aqueous Solution for Enrichment and Determination of Trace Bispenol A and Estrogen in Water by HPLC-Electrochemical Detection

Sakura Katagiri, Takahiro Kochi, Takuya Okazaki, Kazuto Sazawa, Shigeru Taguchi, Hideki Kuramitz, 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

C05　海水および河川水中の懸濁物質の蛍光X線分析から富山湾の有機汚濁を探る

（富山大院理工(理)[1]・富山大環安推セ[2]・富山高専[3]）○水本泰輔[1], 公地雄大[1], 岡崎琢也[1], 佐澤和人[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化要求量(COD)が環境基準A類型(2 mgO_2/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値も高くなる傾向が見られた。また，富山湾においてケイ藻が優占種であると報告されている。ケイ藻はケイ素の殻をもつ植物プランクトンであり，懸濁態Siがその指標となると考えた。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。

【実験】**調査概要**：富山湾沿岸地域 9 地点（St.1~St.9）流入 4 河川（小矢部川, 庄川, 神通川, 常願寺川）の下流において表層水を採水した。

測定項目： 海水試料の COD, リン, 窒素, クロロフィル a，海水, 河川試料の水温, 電気伝導度,を測定した。SS 中の Al, Si は XRF を用いて測定した。

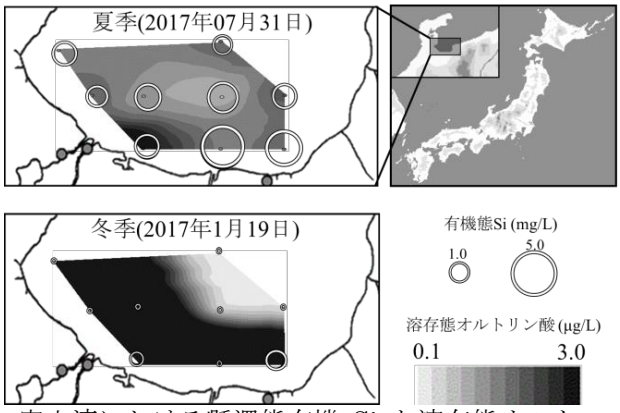


図. 富山湾における懸濁態有機 Si と溶存態オルトリン酸の濃度分布

【結果と考察】**有機態 Si の算出**：河川水中の懸濁態 Al はほとんど陸由来であり，懸濁態 Al と懸濁態 Si の間に，年や季節に関わらず高い相関がみられる(R^2=0.9)。また，懸濁態 Al は海洋では生産や消費がほとんどないため，陸域由来元素の指標として用いることができる。よって，全懸濁態 Si から，懸濁態 Al により算出された懸濁態無機 Si を差し引くことで，懸濁態有機 Si を算出することができる。

リンと有機態 Si の季節変化：植物プランクトンの主な栄養塩である溶存態オルトリン酸と，ケイ藻を由来とする懸濁態有機 Si の濃度分布を図に示す。夏季において溶存態オルトリン酸は少なく，懸濁態有機 Si は多かった。対して，冬季においては溶存態オルトリン酸の濃度が高く，懸濁態有機 Si はほとんど検出されなかった。このことから，夏に植物プランクトンが増殖していることがわかる。同時期に有機汚濁の指標である COD も増加しているため，植物プランクトン富山湾の有機汚濁は植物プランクトンによるものであると裏付けられる。

Investigation of Organic Pollution in Toyama Bay *via* Fluorescent X-ray Spectroscopy of Suspended Solids in Seawater and River Water.

Taisuke Mizumoto, Takahiro Kochi, Takuya Okazaki, Kazuto Sazawa, 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

C06　恒温培養による弥陀ヶ原湿原土壌の化学的特性変化

（富山大院理工（理））○久保田大樹，波多宣子，倉光英樹，佐澤和人

【緒言】地球表層に存在する土壌は、大気－陸域間の炭素循環に重要な役割を果たしている。高標高の土壌は気温変動による影響を受けやすいことが知られており、温暖化により大気中に大量の CO_2 を放出することが懸念されている。土壌有機物質(SOM)の含有量や化学的組成は植生によって異なることが知られている。したがって、気候変動による植生の変化は、土壌からの CO_2 放出量に大きな影響を及ぼしていることが考えられる。

富山県弥陀ヶ原は標高約 2000 m に位置する高層湿原であり、希少な高山植物が自生していることから，その環境の保全が必要とされている。同湿原は近年ササの侵入が著しく、植生はササ群落に置き換わりつつある。本研究では異なる植生域で採取した土壌を恒温培養することで、SOM の無機化と化学的特性変化を評価した。

【実験】弥陀ヶ原湿原の池塘周辺、ササ群落およびその中間地点から土壌を採取した。土壌を風乾し，pH，電気伝導度，強熱減量を測定した。SOM の組成は土壌からアルカリ抽出・凍結乾燥することで得た試料を、水酸化テトラメチルアンモニウムを用いた熱分解 GC/MS(TMAH Py-GC/MS 法)で明らかにした。土壌の含水率を一定に調整した後、密封ビン内で恒温培養(25°C , 35°C)した。放出された CO_2 を水酸化ナトリウムに吸収させ、塩酸の滴定量から土壌の呼吸量を計算した。測定は継続的に行い、呼吸量の時間変化を評価した。

【結果と考察】池塘周辺、ササ群落、中間地点で採取した土壌の強熱減量はそれぞれ 42% , 54% , 53% であり、土壌有機物質量に大きな差はみられなかった。図 1 に異なる温度(25°C , 35°C)で培養した際の土壌の積算呼吸量(土壌 1 g から放出された CO_2 量)を示す。CO_2 の発生量は培養温度に関わらず、中間地点 ＞ ササ ＞ 池塘の順で高かった。ササ群落土壌を 30 日間培養した際の積算土壌呼吸量は 25°C で 3.51 mg C g_{soil}^{-1} , 35°C で 5.26 mg C g_{soil}^{-1} であり、約 1.5 倍の差がみられた。実験結果より、土壌呼吸量は植生と温度によって異なることが分かった。また弥陀ヶ原湿原におけるササの侵入は高山植生の生息域を脅かすだけでなく、土壌からの CO_2 の放出を促進させる要因になっていることが分かった。

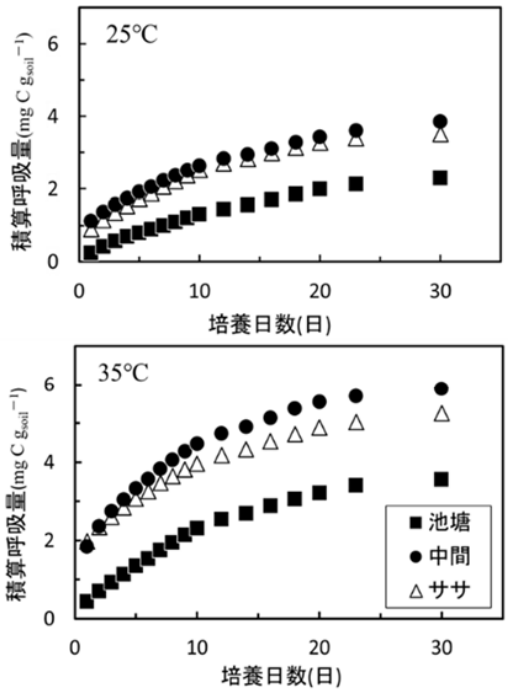


図1　異なる温度(25°C , 35°C)で培養した際の土壌の積算呼吸量

Changes in the chemical composition of soil organic matter during incubation: A case study of the wetland soil in *Midagahara*, Toyama, japan.

Daiki Kubota , Noriko Hata , Hideki Kuramitz , Kazuto Sazawa

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

Tel: 076-445-6378, Fax: 076-445-6669, e-mail: sazawa@sci.u-toyama.ac.jp

C07　超分子型固相抽出材を用いた排水中 Se の *in situ* 分析法の開発

（金沢大院自然[1]，福島県環境創造センター[2]，GL サイエンス[3]）
○宮口 真帆[1]，澤井 光[2]，古庄 義明[3]，牧 輝弥[1]，長谷川 浩[1]

【目的】石炭に含まれる微量物質の一つである Se は、水質汚濁防止法によって排水基準（0.1 mg/L 以下）が定められており、石炭火力発電等の排水管理の現場において、迅速な分析法の開発が求められている。排水中において、Se は 4 価または 6 価の無機態として存在する（**Fig. 1**）。溶液中金属の分離・濃縮法として、固相抽出法は低コスト、簡便で迅速性に優れており、特に超分子型固相抽出材は、高い元素選択性や強い錯生成力を有する。本研究では、前処理に超分子型固相抽出材を用いた Se の固相抽出・濃縮法を検討し、液体電極プラズマ発光分析法およびイオンクロマトグラフ法と組み合わせて、排水中 Se の *in situ* 分析法の開発を進めた。

Fig. 1　排水中におけるセレンの主溶存化学種
右：亜セレン酸、左：セレン酸

【実験方法】超分子型固相抽出材として、高選択性無機分離剤 MetaSEP AnaLig®As-01, Cr-02（GL サイエンス）を用いた。0.1 mM Se(IV) or Se(VI)溶液を試料溶液とし、pH は 0.1 M Goods-buffer を用いて調整した。1 M HNO_3 or NaOH 3 mL, 0.1 M buffer 30~50 mL を用いてカラムをコンディショニングした後、試料溶液 3 mL を通液し、固相抽出を行った。精製水 3 mL で洗浄後、1 M HNO_3 or NaOH 6 mL を通液し、Se を抽出した。各溶液中の Se 濃度を ICP 発光分析法（Thermo Fisher Scientific, iCAP 6300）で定量し、保持率を算出した。

【結果と考察】超分子型固相抽出材について、硫酸共存下における Se 保持率の pH 依存性を検討するため、試料溶液に pH 1-8 に調整した 79.42 mM H_2SO_4 を含む 0.1 mM Se(IV) or Se(VI)溶液を用いて固相抽出を行った（**Fig. 2**）。

固相カラム As-01 では、pH 2-6 において Se(IV)に対し 96%以上の保持率を示し、Se(VI)に対して 6%以下の保持率となり、Se(VI)をほとんど保持しなかった。一方、Cr-02 では、Se(IV)は pH 6 での 62%を最大とし pH が低くなるほど保持率は減少したが、Se(VI)の保持率は pH に依存せず 90%以上となった。

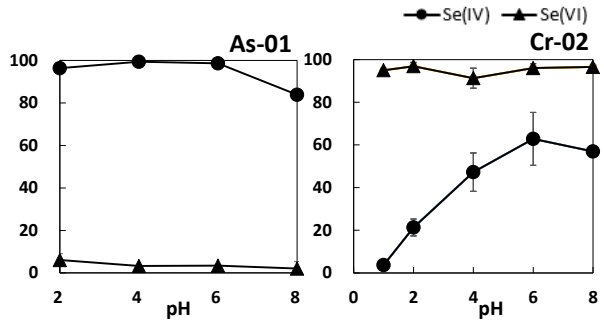


Fig. 2　固相カラムの Se の pH 依存性

今回の結果より、超分子型固相抽出材を用いることで、硫酸共存下において、As-01 では pH 2-6、Cr-02 では pH 1 の条件で、Se の定量的な価数別抽出が可能であることが示された。また、Se の濃縮後、液体電極プラズマ発光分析法及びイオンクロマトグラフ法を適用して、排水中 Se を対象とした *in situ* 分析法の開発を進めた。

Development of *in situ* analytical method for selenium in wastewaters using supramolecular type solid phase extraction materials

Maho Miyaguchi, Hikaru Sawai, Yoshiaki Furusyo, Teruya Maki, Hiroshi Hasegawa
Department of Natural Science, University of Kanazawa, Ishikawa 920-1192, Japan
Tel:076-234-4792, e-mail : maho357@stu.kanazawa-u.ac.jp

C08　ヒ素汚染土壌に対するキレート洗浄と抽出メカニズムの解明

（金沢大院自然 [1]，西松建設技研 [2]）○齋藤誠 [1]，吹上祥平 [1]，澤井光 [1]，
山崎将義 [2]，地井直行 [2]，石渡寛之 [2]，牧輝弥 [1]，長谷川浩 [1]

【緒言】重金属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、ヒ素汚染土壌は鉛、フッ素に次いで多く確認されている。強い毒性を有するヒ素による健康被害が懸念されるため、汚染土壌の無害化が求められる。キレート剤水溶液を洗浄剤に用いる湿式キレート洗浄は、汚染土壌から安全かつ高効率にヒ素を取り除く新規処理技術として有望である。特に生分解性キレート剤である 3-ヒドロキシ-2, 2'-イミノ二コハク酸(3-Hydroxy-2, 2'-imino disuccinic acid, HIDS)によるキレート洗浄が、ヒ素汚染土壌に対して高い洗浄効果を示すことがこれまでに報告されている。本研究では、土壌の粒度画分におけるヒ素分布とキレート洗浄効果の関係を明らかにするとともに、洗浄液中における土壌粒子のゼータ電位及び分散・凝集挙動を明らかにすることで、キレート洗浄メカニズムの構築を検討した。

【実験方法】試料には自然由来のヒ素汚染土壌及び酸化鉄、酸化アルミニウムから成るモデル土壌を用いた。汚染土壌は HIDS 溶液を用いて洗浄し、遠心分離によって土壌粒子の沈殿物と懸濁液に分離した。懸濁液は有機凝結剤(アクリル酸エステル系, 三菱レイヨン)と高分子凝集剤(アクリルアミド系, 三菱レイヨン)を添加し、凝集物と水相を得た。水相は 0.45 μm フィルターを用いて吸引ろ過し、土壌は 0.05 g をマイクロウェーブ分解装置で全分解後、ICP-AES（iCAP-6300, Thermo Scientific）を用いてそれぞれのヒ素濃度を測定した。また、ナノ粒子解析装置(SZ-100-Z, HORIBA)を用いて水相に含まれる土壌粒子の粒子径及びゼータ電位を測定した。

【結果と考察】ヒ素汚染土壌に対してバッチ式洗浄でヒ素抽出量の経時変化を調べたところ、洗浄開始 1 hr 以内に速やかに抽出量が増加した。HIDS 溶液は 24 hr 後において水の 10 倍以上の洗浄効果を示した。洗浄液の pH 変化に対する酸化鉄系モデル土壌の粒子径を Fig. 1 に示す。HIDS 水溶液中の土壌粒子は粒子径が約 200 nm で一定であるのに対して、その他のキレート剤中の土壌粒子は pH とともに粒子径が増加した。HIDS は土壌粒子に吸着することで土壌粒子の凝集を妨げる作用があると考えられ、キレート洗浄において、土壌粒子が分散し、表面積が増加することで洗浄液との接触面積が大きくなることにより、高いヒ素除去量を示したと考えられる。土壌粒子の分散・凝集挙動やゼータ電位、粒子径の相関については詳細を講演において報告する。

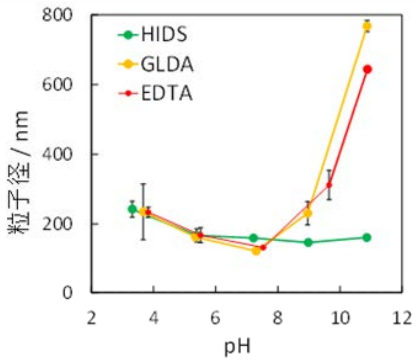


Fig. 1 粒子径の pH 依存性

Chelate cleaning for arsenic contaminated soil and elucidation of extraction mechanism

Makoto Saito, Shohei Fukiage, Hikaru Sawai, Masayoshi Yamazaki, Naoyuki Jii, Hiroyuki ishiwata, Maki Teruya, Hiroshi Hasegawa

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

Tel: 076-264-5111, e-mail: m-saito0127@stu.kanazawa-u.ac.jp

C09 淡水プランクトンによるヒ素の生体内変換と生育環境における塩分度の関係

(金沢大院自然) ○山本翔太, 大浦雅陽, Rimana Islam Papry, 牧輝弥, 長谷川浩

【緒言】高塩分環境の海岸や乾燥地で生育する植物は、浸透圧を調節する効果をもつ適合溶質(無機イオンやベタイン等の塩)を細胞内で合成し蓄積することで耐塩性を獲得する。一方、自然界においてヒ素は主に 5 価及び 3 価の無機ヒ素であるヒ酸(As(V))や亜ヒ酸(As(III))として存在し、淡水植物プランクトンは As(V)と、同じ 15 族であるリン酸と競合して能動的に細胞内に取り込む。環境水中の無機ヒ素化合物は生体内へ取り込まれると、解毒の過程でモノメチルアルソン酸(MMA)やジメチルアルシン酸(DMA)などに変換される。有機ヒ素の増減には様々な生物や環境条件が関与していることから、生育環境や各生物種がヒ素の化学種変化に与える影響を個別に検討する必要がある。本研究では、様々な塩分度で淡水植物プランクトンを培養し、リン酸とヒ素の濃度比の条件下で、塩分度がヒ素の代謝へ与える影響を検討した。

【実験方法】淡水植物プランクトン *Pediastrum duplex* (緑藻類)、*Staurastrum paradoxum* (シャジク藻類)、*Scenedesmus acutaus* (緑藻類)をリン酸初濃度 1-50 µM、As(V)初濃度 0.1-1 µM、人工海水(35 ‰)により塩分度 0-5 ‰に改変した C 培地中で、25 ℃、光量 180 mmol E m^{-2} s^{-1}、明暗サイクル 12-12 h で 7 日間培養した。培地中ヒ素の定量には、形態別分析が可能なコールドトラップを組み合わせた還元気化原子吸光法、細胞中ヒ素の定量には誘導結合プラズマ質量分析装置を用いた。培地中の塩化物やリン酸、硫酸の各イオンの定量にはイオンクロマトグラフィーを用いた。

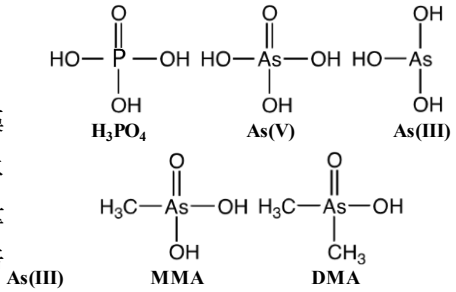


Fig. 1 リン酸及びヒ素種の化学形

【結果と考察】淡水植物プランクトン *P. duplex* の培地中におけるヒ素化学種を Fig. 1 に示す。添加した As(V)は 7 日間の培養ですべて吸収され、100 nM の As(V)を与えた *P. duplex* については、塩分度を添加することでメチル化が行われ、塩分度 3 ‰において最大の 62 nM の As(V)が DMA にメチル化された(Fig. 2)。一方、1000 nM の As(V)については、メチル化は行われず、塩分度が 0 から 1 ‰に上昇すると、As(III)濃度が 274 nM から 1.3 nM に減少した。以上から、植物プランクトン種の塩分度の変化に伴う As(V)の還元メチル化への変換過程には多様性が存在することが示唆された。

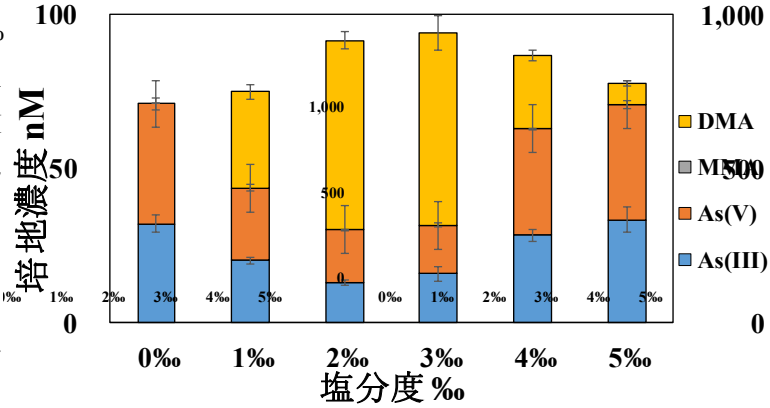


Fig. 2 *P. duplex*の培地中におけるヒ素のスペシエーション組成
$[PO_4^{3-}]_0$ = 1.0 µM, $[As(V)]_0$ = 0.1 µM

Relations between the arsenic biotransformation and salty environment in the fresh water phytoplankton

Shota Yamamoto, Masaharu Ooura, Rimana Islam Papry, Teruya Maki, Hiroshi Hasegawa

Department of Nature Science, University of Kanazawwa, Kanazawa 920-1192, Japan

Tel: 076-234-4792, e-mail: s_yamamoto@stu.kanazawa-u.ac.jp

C10　LC-Q-TOF-MS を用いた環境水中キレート剤の一斉分析法の開発

（金沢大院自然）○吹上祥平，Sohag Miah，齋藤誠，牧輝弥，長谷川浩

【諸言】エチレンジアミン四酢酸に代表されるキレート剤は弱酸性からアルカリ性の pH 条件下で金属と錯形成能力が高く、難溶性金属を可溶化できるなどの特徴がある。化学分析だけでなく、酸化防止剤や硬水軟化剤として洗剤、化粧品などにも広く用いられている。環境水中のキレート剤は、従来 HPLC により分析されてきたが、各成分の分離が不十分であり、感度、選択性などに課題があった。本研究では、より高感度での測定が可能な液体クロマトグラフ四重極飛行時間型質量分析計（UPLC-Q-TOF-MS）を用い、EDTA およびその他のキレート剤と金属イオンとの錯生成挙動を詳細に解析した。その知見に基づいてカラムなどの諸条件を最適化し、キレート錯体の一斉分析を試みた。

【実験】銅標準液は塩化銅（Ⅱ）水和物（$CuCl_2 \cdot 2H_2O$）を用いて調製した。キレート剤にはエチレンジアミン四酢酸二ナトリウム二水和物（EDTA）、ヒドロキシエチレンジアミン三酢酸（EDTA-OH）、ジエチレントリアミン五酢酸（DTPA）、1,3-ジアミノ-2 プロパノール-N,N,N’,N’四酢酸（DPTA-OH）、エチレンジアミン二コハク酸三ナトリウム（EDDS）、3-ヒドロキシ-2-2’-イミノ二コハク酸（HIDS）、イミノ二酢酸（IDA）、メチルグリシン二酢酸三ナトリウム（MGDA）、グリコールエーテルジアミン四酢酸（GEDTA）を用いた。試料は 200 μM Cu、10 μM キレート混合溶液となるように調製した。キレート錯体の分析には UPLC-Q-TOF-MS（Xevo G2-S QTOF MS, Waters）を使用し，エレクトロスプレーイオン化法で測定を行った。

【結果と考察】ODS カラム（ACQUITY UPLC BEH C18 充填剤粒子径 1.7 μm 2.1×50 mm）とカルバモイル基が化学修飾された Amide カラム（ACQUITY UPLC BEH amide 充填剤粒子径 1.7 μm 2.1×150mm）を用いて Cu-DTPA 試料を測定した。ODS カラムでは保持時間が 0.42～0.61 min であり、Amide カラムでは 6.65～7.25 min でピークが確認された。試料中の Cu-DTPA は高極性化合物であるため、逆相分配に基づく ODS カラムよりも、親水性相互作用を利用する Amide カラムで強く固相に保持されたと考えられる。また、試料溶媒をアセトニトリル（ACN）/精製水＝9:1、7:3、5:5、3:7、1:9、0:10 の組成比で調製して比較した。ACN/精製水= 7:3、5:5 においてピーク形状がシャープになり、Cu-DTPA 錯体のカラムへの保持と検出感度が向上することが確認された。本法を 9 種類の銅キレート錯体混合試料溶液の一斉分離分析に適用した結果、各錯体成分を異なる保持時間でかつ高感度に検出することができた。

Determination of multiple chelate complexes by LC-Q-TOF-MS

Shohei Fukiage, Sohag Miah, Makoto Saito, Teruya Maki, Hiroshi Hasegawa

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

Tel: 076-234-4792, e-mail: s.fukiage318@gmail.com

C11

インドネシア泥炭火災跡地における土壌有機成分の特性と多環芳香族炭化水素の分析

(富山大院理工 (理)) ○廣多 啓輔, 波多 宣子, 倉光 英樹, 佐澤 和人

【緒言】 泥炭は有機物質含量が 30%以上, 厚さ 40 cm 以上の土壌を指し, 主に冷温帯, 熱帯地域に分布している。熱帯で形成される泥炭「熱帯泥炭」の約 3 分の 2 は東南アジア諸島に存在している。インドネシア共和国では, 近年の農地開発や気候変動により泥炭自体が燃える「泥炭火災」が頻発している。泥炭火災は土壌から大量の CO_2を放出させるだけでなく, 土壌有機成分の量や質, および, 微生物量や植生に影響を与え, 土壌環境を大きく変化させると考えられている。また, 泥炭火災が引き起こす問題として土壌の不完全燃焼によって生じる多環芳香族炭化水素 (PAHs) の発生がある。PAHs は遺伝毒性を有していることから土壌生物に対する長期的な影響が懸念されている。

本研究は, インドネシア共和国カリマンタン島の熱帯泥炭低湿地における未火災地および火災跡地の土壌を対象に, 土壌有機成分の化学的特性を分析し, 森林火災による影響を評価した。また, 森林火災跡地で生成する PAHs の種類・濃度を明らかにした。

【実験】 カリマンタン島パランカラヤ周辺において未火災地と 2015 年, および, 過去複数回に渡り火災が発生した地点で試料を採取した。火災が土壌有機成分に及ぼす影響を強熱減量, 粒子密度, TG‐DTA から評価した。超音波抽出と GC/MS を用い各土壌に存在する PAHs を分析した。

【結果と考察】 強熱減量を分析した結果, 未火災地 (NB) および 2015 年の火災発生跡地 (B1) は 80%以上の値を示したのに対し, 過去に複数回燃えた地点 (B2) の土壌は 50%以下であった。これは, 火災による土壌有機成分の焼失を示している。また, 土壌粒子密度を測定した結果, NB および B1 は 1.4 g/cm^3, 1.2 g/cm^3 であったのに対して, B2 では 0.8 g/cm^3 と低い値が得られた。DTA 曲線を測定した結果, 320 ~ 340 °C(Peak A)および 460 ~ 480 °C(Peak B)付近に燃焼ピークが確認された。B2 で検出された Peak B の値は NB に比べ約 1.5 倍高かった。これは加熱による難燃性有機物質の生成を示しており, 火災跡地における炭素循環が影響を受けていることを示唆している。一方, B1 では難燃性有機成分の生成による燃焼ピークの変化は観察されなかった。PAHs の分析を行った結果, NB に比べ B2 で採取した土壌の PAHs 濃度は高く, 火災による影響がみられた。

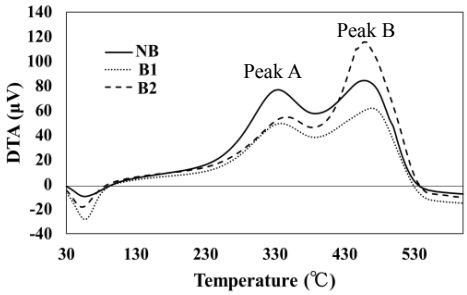


図. 未火災地(NB)および火災跡地(B1, B2)で採取した熱帯泥炭のDTA曲線

The evaluation of chemical properties of soil organic matter and polycyclic aromatic hydrocarbon in burnt tropical peat soil, Indonesia

Keisuke Hirota, Noriko Hata, Hideki Kuramitz, Kazuto Sazawa
Graduate School of Science and Engineering, Univ. of Toyama, 3190 Gofuku, Toyama 930-8555, Japan.
Tel: 076-445-6378, Fax: 076-445-6669, e-mail: sazawa@sci.u-toyama.ac.jp

C12

キレート配位子共存下における鉄化学種の大型藻類に対する生物可用性の検討

（金沢大・院自然 [1], 金沢大・理工 [2]）

○大浦　雅陽 [1], 山本　翔太 [1], Md Abdullah Al Mamun[1], 三木　理 [2], 牧　輝弥 [2], 長谷川　浩 [2]

【緒言】沿岸域において藻場が著しく衰退する磯焼けが発生している。海水中において鉄の溶解度は極めて低く、溶存鉄の不足が藻類の成長制限の要因となる。キレート配位子は鉄を溶存隊として安定化し、自然水中の溶存有機物である腐植物質も同様の役割が期待される。大型藻類がキレート鉄を取り込むまでのメカニズムやキレート配位子と鉄の相互作用については不明な点が多い。本研究では、キレート配位子・溶存鉄添加条件での大型藻類の培養において、培養株の鉄制限状態の発現を目的とした化学的な前処理方法を検討するとともに、鉄取り込み量の迅速かつ簡便な評価のためディスク培養とパルス変調クロロフィル蛍光測定による光合成活性状態の解析を組み合わせた手法の確立を検討した。

【実験方法】培養実験には大型藻類 *Undaria pinnatifida*（ワカメ）を用いた。配位子を除き、鉄濃度を 0～5.0 μM に調製した 1% PES 培地を用いた。室温 20℃、明暗周期 12h/12h、光量 30 μmol photons m^{-2} s^{-1} で 14 日間通気培養し、生長量は 7 日間毎の湿重量により算出した。Ti^{III}-citrate-EDTA 溶液を 0.05 M $TiCl_3$/0.05 M クエン酸・3Na/0.05 M EDTA・2Na/0.35 M NaCl/0.01 M KCl (pH 8)とした。ディスク培養ではシャーレに作成した培地でワカメ切片を培養し、光合成活性状態を示すパラメータ Y (II)の測定により評価した。

【結果と考察】低鉄濃度条件での培養において、藻体に付着した水和酸化鉄の利用が大型藻類の生長量に及ぼす影響を比較した（Fig. 1）。水和酸化鉄は Ti^{III}-citrate-EDTA 溶液により、Ti^{III}で Fe^{III}を還元して除かれる。

$$Ti^{III}\text{-citrate-EDTA} + Fe_2O_3 \rightarrow TiO_2 + Fe^{II}\text{-EDTA}^{2-} + \text{citrate}^{3-}$$

本処理を施した培養株では、鉄添加量が 0、0.1 μM の条件で生長量はそれぞれ 2.4 mg、11.4 mg であった。一方で未処理の培養株ではそれぞれ 24.9 mg、19.8 mg であり、鉄制限状態による生長の抑制が生じず、Ti^{III}-citrate-EDTA での洗浄処理が有用であることが示された。ディスク培養実験では、細胞表面に付着した鉄の除去により栄養条件の差異が光合成状態に反映された。

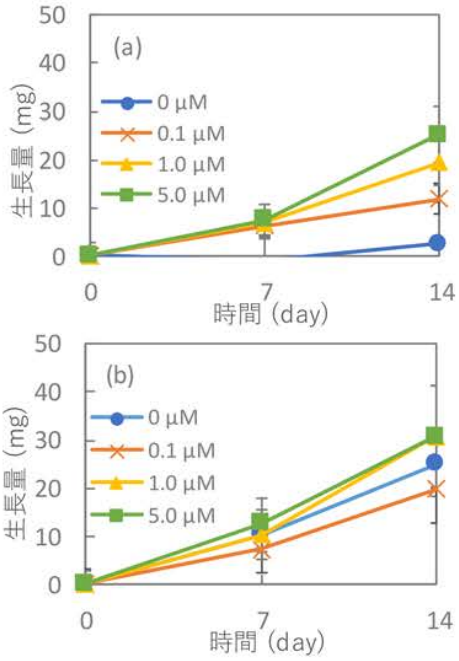


Fig. 1　*U.pinnatifida* の生長に対する鉄添加量の影響：(a) Ti^{III}-citrate-EDTA による洗浄処理 (b) 未処理

Bioavailability of iron species to macroalgae in the presence of chelating agents.

Masaharu Oura, Shouta Yamamoto, Md Abdullah Al Mamun, Osamu Miki, Teruya Maki, Hiroshi Hasegawa

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

Tel: 076-234-4792, e-mail: bosu1kuro2@stu.kanazawa-u.ac.jp

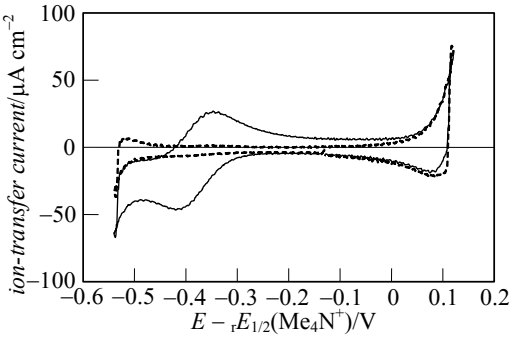
C13

フルオラス溶媒デカフルオロペンタン｜水界面での イオン移動ボルタンメトリー

（福井県大院生物資源）○黒田康裕，植松宏平，片野肇

フルオラス溶媒は水(W)とも、いくつかの有機溶媒とも混ざり合わず、イオンとの親和性が通常の有機溶媒とは異なることが予想され、液液界面イオン移動ボルタンメトリーの非水溶媒として興味が持たれる。1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-デカフルオロペンタン(DFP)は、ビス(ノナフルオロブタンスルフォニル)イミド($BNSI^-$)のようなフッ素を多く含むアニオンとテトラ-*n*-オクチルアンモニウム(Oct_4N^+)など所定の４級アンモニウムから成る塩を 0.1 M オーダー溶解でき、同溶液は 100 μS/cm オーダーの電気伝導度を示すことから、DFP|W 界面のイオン移動ボルタンメトリーが可能となる。

0.1 M Oct_4NBNSI (DFP) | 0.05 M $MgSO_4$ (W)界面のサイクリックボルタモグラム(CV)の一例を図に破線で示す。0.6 V 程度の分極性領域が観察される。紙面の都合上詳細は省略するが、テトラメチルアンモニウムイオンはこの分極性領域内で可逆な移動波を与え、同図の電位はその半波電位を基準としてある。DFP 相にテトラフェニルアルソニウムイオンを $BNSI^-$との塩として加えて得られた CV を図に実線で示す。可逆な 1 価イオン移動波に帰属できる CV が観察された。テトラフェニルボレートイオンを含め，いくつかのイオンについても可逆な CV が観察された。いわゆる TATB 仮定に基づき，それらの半波電位から界面ガルバニ電位差スケールでの DFP|W 界面でのイオン移動反応の式量電位を求めた。式量電位より、試験したイオンの溶媒間移行反応(DFP→W)式量ギブスエネルギーを表のように決定できた。従来の有機溶媒｜W 界面より得られる 1,2-ジクロロエタン(DCE)→W の式量ギブスエネルギーとの比較について述べる。



CVs at the 0.1 M Oct_4NBNSI (DFP) | 0.05 M $MgSO_4$ (W) interface in the (a) absence and (b) presence of 0.5 mM $Ph_4AsBNSI$ in the DFP phase. Scan rate, 0.1 V s^{-1}.

Formal Gibbs transfer energy of tested ions from DFP to W and from DCE to W (in kJ mol^{-1}).

non-fluorinated	DFP→W	DCE→W	fluorinated	DFP→W	DCE→W
cation					
$choline^+$	−21.5	−19.3	$[(C_3F_7SO_2)_2N]^-$	30.6	19.9
Me_4N^+	−15.4	−12.8	$[(C_2F_5SO_2)_2N]^-$	20.9	13.7
$acetylcholine^+$	−13.5	−10.6	$C_8F_{17}SO_3^-$	17.0	11.5
Et_4N^+	−3.5	1.3	$[(CF_3SO_2)_2N]^-$	12.9	7.5
Pr_4N^+	8.4	13.6	$C_7F_{15}COO^-$	8.8	4.5
Bu_4N^+	18.2	26.8	PF_6^-	6.1	4.0
Ph_4As^+	21.9	32.9	$C_4F_9COO^-$	−9.6	−9.9
anion			BF_4^-	−10.9	−9.4
Ph_4B^-	21.9	33.3	$C_3F_7COO^-$	−15.1	−13.5
$C_6H_2(NO_2)_3(O^-)$	−1.5	4.1	$C_2F_5COO^-$	−19.2	−17.5
ClO_4^-	−9.4	−7.5			
$C_6H_3(NO_2)_2(O^-)$	−10.9	−8.0			
SCN^-	−19.0	−15.5			
I^-	−21.9	−17.3			
NO_3^-	−23.3	−24.9			
Br^-	−30.7	−27.9			

Ion-transfer Voltammetry at the Interface between Water and Fluorous Solvent Decafluoropentane

Yasuhiro Kuroda, Kohei Uematsu, Hajime Katano

Department of Bioscience, Fukui Prefectural University, Eiheiji, Fukui 910-1195, Japan

Tel: 0776-61-6000, Fax: 0776-61-6015, e-mail: hajime@fpu.ac.jp

C14　ε-ポリリジン-グルコースオキシダーゼ複合体固定化電極の特性評価

（福井県大院生物資源）○上野隆晃，片野肇，植松宏平

フェリシアン化物イオン($[Fe(CN)_6]^{3-}$)を酸化剤とするグルコースオキシダーゼ(GOD)酵素反応は，中性付近の pH においては，通常の酵素反応条件下では実質的に反応の進行は認められない。当研究室では同酵素反応系において，1 級アミノ基を持つアミノ酸ホモポリマー，ε-ポリリジン(εPL)が，その反応速度を大幅に増大させることを見出した。この速度増大効果は所定の pH 条件下で正電荷を帯びるεPL と負電荷を帯びる GOD とがポリイオン複合体を形成することによると考えられる。GOD はグルコースセンサーに用いられる酵素の一つであり，上記εPL 効果を利用したグルコースセンサーの構築には興味がもたれる。そこでアミノ基の架橋剤として働くグルタルアルデヒドを用いてεPL-GOD 複合体固定化電極を作製し，その特性評価を行った。

図1に，試験溶液として1 mM $K_4[Fe(CN)_6]$，200 mM 酢酸緩衝液(pH 5.0)を用い，εPL-GOD複合体固定化電極を用いて測定したサイクリックボルタモグラムを示す。グルコース非存在下においては（曲線 A），$[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$の酸化還元による応答が確認された。しかし，その波形は通常の溶存種の応答とは異なり，$[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$が正電荷を帯びたεPLに吸着・濃縮された波形として確認された。この溶液にグルコースを添加すると（曲線 B），電流値の大幅な増大が確認され，酵素反応共役時に特徴的な限界電流を伴うS字型の波形が得られた。他方，εPLの代わりに，α-ポリリジン(αPL), ポリアリルアミン(PAA), グリコールキトサン(GCh)等の1級アミノ基を持つポリマーを用いた場合では，$[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$の濃縮を伴う酸化還元応答は確認されたが，酵素反応共役による大幅な電流値の増大は確認されなかった。これら電極においては，酵素固定化量が同程度であったことから，上記の電極応答の違いはεPL の速度増大効果に起因することが示された。図2に，酵素固定化電極上に透析膜を被覆させ，得られる定常電流をグルコース濃度に対しプロットしたものを示す。εPL-GOD電極では他の電極とは異なり，グルコース濃度に応じた直線的な電流値の増大が確認され，グルコースの定量が可能であることがわかった。よって，$[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$をメディエーターとするGOD のグルコースセンサー構築には，εPLの共存固定化が極めて有効であることが確認できた。

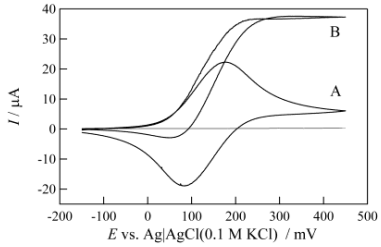


図 1. 200 mM グルコース非存在下(A), 存在下(B)におけるεPL-GOD 複合体固定化電極のサイクリックボルタモグラム。試験溶液は 1 mM $K_4[Fe(CN)_6]$，200 mM 酢酸緩衝液(pH 5.0)。ν = 5 mV s^{-1}。

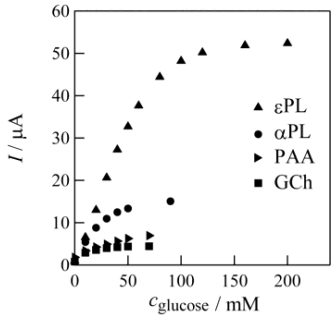


図 2. 各種 GOD 固定化電極を用いた時の定常電流のグルコース濃度依存性。試験溶液は 1 mM $K_3[Fe(CN)_6]$，200 mM 酢酸緩衝液(pH 5.0)。

Evaluation of immobilized ε-poly-L-lysine-glucose oxidase complex electrode

Takaaki Ueno, Hajime Katano, Kohei Uematsu

Department of Bioscience, Fukui Prefectural University, Eiheiji, Fukui 910-1195, Japan

Tel: 0771-61-6000, Fax: 0771-61-6015, e-mail: kuematsu@fpu.ac.jp

C15 アミノグリコシド系抗生物質のグルコースオキシダーゼ酵素反応速度増大効果とその比色分析への応用

（福井県大生物資源）○植松宏平，荻真太郎，上野隆晃，片野肇

当研究室ではこれまで，フェリシアン化物イオン($[Fe(CN)_6]^{3-}$)を酸化剤とするグルコースオキシダーゼ(GOx)酵素反応において，カチオン性ポリマーであるε-ポリリジン(εPL)がその酵素反応速度を大幅に増大させること [1]，またこの速度増大効果を利用したεPL 高感度比色分析法 [2]を報告してきた。εPL の速度増大効果は，正に帯電したポリリジンと負に帯電した GOx 間での静電相互作用に基づく複合体形成に起因する。よって，他の多価カチオン物質においても同様な効果が期待され，本研究では弱酸性領域において数価の正電荷を持つアミノグリコシド系抗生物質(AG)においても同様な検討を行い，その比色分析への応用を試みた。

図 1 に 600 mg/L AG 存在下，非存在下における GOx 酵素反応速度の pH 依存性を示す。AG には，最大で+6 価の電価を持つネオマイシン(NEO)，+5 価のトブラマイシン(TOB)，ゲンタマイシン(GM)，+4 価のカナマイシン(KM)，アミカシン(AMK)，＋3 価のストレプトマイシン(SM)を用いた。検討した全ての AG において，pH 4.0 から pH 6.5 の領域で，非存在下の反応速度よりも大きな値が得られた。このことはポリカチオン種に限らず，数価の多価カチオン種においても GOx と複合体を形成し，その酵素反応速度を増大させることを示している。また pH 5.5 以上では電荷数が大きくなる程，速度増大効果が増加する傾向が明瞭に確認された。

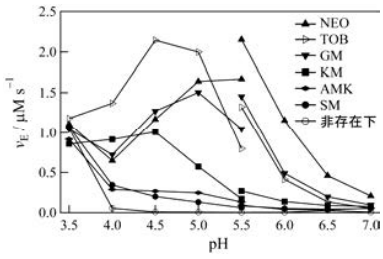


図 1　600 mg/L AG 存在下・非存在下における酵素反応速度の pH 依存性。

同速度増大効果を AG の比色分析に適用した結果を図 2 に示す。+4 価以上の AG において，AG 濃度に応じた色の変化が確認された。その検出感度は AG の電荷数が増加するほど増大し，検出限界はおおよそ 0.5~5.0 mg/L の範囲にあった。本比色分析法は操作が簡便であり，検出感度も高い。よって AG の目視による簡易検出法としての利用が期待される。

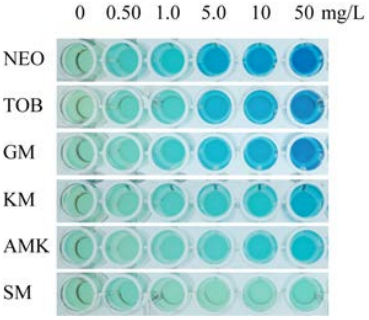


図 2　AG の速度増大効果を利用した比色分析結果。

参考文献

1) K. Uematsu *et al*., *Anal. Sci*. 2012, **28**, 657.

2) K. Uematsu *et al*., *J. Biosci. Bioeng*. 2016, **122**, 513.

Promotion effect of aminoglycoside antibiotics on a glucose oxidase reaction and its application to colorimetric assay

Kohei Uematsu, Shintaro Ogi, Takaaki Ueno, Hajime Katano

Department of Bioscience, Fukui Prefectural University, Fukui 910-1195, Japan

Tel: 0776-61-6000, Fax: 0776-61-6015, e-mail: kuematsu@fpu.ac.jp

C16

溶解度の違いに基づくソヤサポニン B 種および長鎖長キチンオリゴ糖の単離精製法

（福井県大院生物資源）○野場翔太，平修，高橋正和，木元久，片野肇

通常，天然物の実験室的な単離精製はカラム精製に頼る場合が多い。例えば，大豆に含まれ，亜鉛トランスポータの発現を促進するなどの機能が注目されるソヤサポニンBb (Fig. 1)の精製は，カラム精製法では，同化合物を 10wt%程度含む粗精製サポニンを出発試料としても長時間を要し，収率も乏しい。我々は，水—有機混合溶媒による沈殿生成・再溶解を利用した方法，すなわち，溶液の添加・遠心分離・上澄みの処理といった溶液操作のみにより簡易迅速・高収率に粗精製サポニンからソヤサポニン Bb が単離精製できることを示した (*Anal. Sci.*, **2015**, *31*, 85)。本研究では低コストでソヤサポニン類を得るだけでなく, 将来的には品種ごとにソヤサポニン類の収率を評価して農作物の付加価値に新たな視点を与える目的から，大豆粉末からソヤサポニン類が溶液操作により単離できるか検討した。これまで，(1)大豆粉末から MeOH 抽出物を調製し，(2)ホウ砂水溶液と接触させソヤサポニン Bb を溶解させた後，上澄みに酸を添加して再沈殿させ，(3)同沈殿を 1-オクタノールで洗浄することで，ソヤサポニン Bb とその類縁体ソヤサポニン Bc'との混合物が得られることがわかった。各段階で得られた生成物のクロマトグラムを Fig. 2 に示す。ソヤサポニン Bc'との混合物からの単離は，現在のところカラム精製に頼るが，大豆 100 g より 5 mg の高純度ソヤサポニン Bb が得られている。

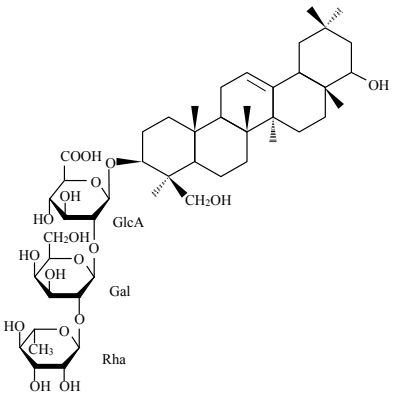


Fig. 1 Chemical structure of soyasaponin Bb.

また，市販キチンオリゴ糖(n = 1~7)より，機能性薬剤として注目される n > 4 のものを溶液操作により簡易迅速に単離精製する方法についても示す。

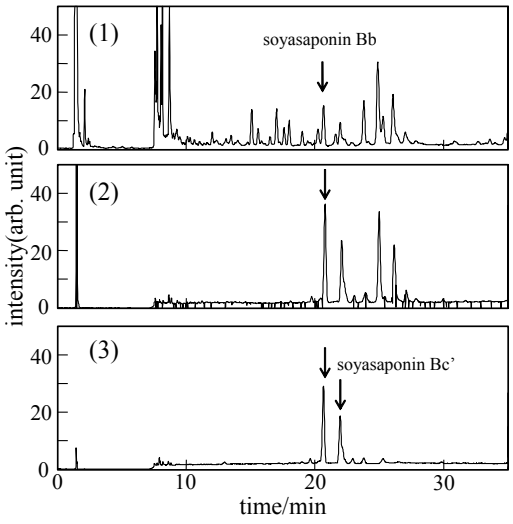


Fig. 2 Chromatograms of treated samples.

Solubility-based Separation and Purification of Grroup B Soyasaponin and Long-Chain Chitin Oligosaccharides

Shota Noba, Shu Taira, Masakazu Takahashi, Hisashi Kimoto, Hajime Katano

Department of Bioscience, Fukui Prefectural University, Eiheiji, Fukui 910-1195, Japan

Tel: 0776-61-6000, Fax: 0776-61-6015, e-mail: s1673013@g.fpu.ac.jp

C17　蛍光酸素センサのスマートフォンによる測定

（富山大院理工）○清水大輔，堀内雄斗，入部康敬，鈴木正康

1.はじめに

蛍光酸素センサは、酸素による蛍光物質の消光現象を利用したもので酸素のみならず様々なセンサへ応用できる。従来、蛍光酸素センサの測定では、蛍光顕微鏡や高価な測定装置を必要としてきた。そこで、本研究ではスマートフォンの世界的な普及率の高さに注目し蛍光画像の測定に使えないかと考えた。スマートフォンのための蛍光計測用ユニットを 3D プリンタで作製し、蛍光酸素センサの低コストな測定を検討した。

2.実験方法

SO_3 基導入 DLC 被覆ガラス基板上にナフィオンに溶解した 0.6g/l Tris(1,10-phenanthroline)-ruthenium(II)溶液を滴下し、24 時間ドラフト内で風乾して蛍光酸素センサを作製した。

また、測定試料として酸素または窒素を 30 分間通気した蒸留水, 5%亜硫酸ナトリウム水溶液等を用いた。

3.結果と考察

スマートフォン(iPhone, Xperia)にクリップレンズ(磁気研究所)を付け、そこに装着する蛍光酸素センサユニットを 3D-CAD で設計し 3D プリンタ FluxDelta で作製した（図 1)。

まず、簡易な蛍光測定法として青色 LED 光源を用いて得られた蛍光画像から PC 用画像処理ソフト ImageJ を用いて各色成分(青,緑,赤)を別々に抽出して測定値としてみた。Android 端末用の Image J でも同様に行った。蛍光酸素センサまたはスライドガラス(コントロール)を挿入した時の蛍光強度の青色,緑色,赤色の各成分の強度を比較したところ、赤色成分では励起光の影響はほとんど見られず蛍光のみを測定できた。これより蛍光画像の赤色成分を測定することは酸素センサの蛍光測定に有用と考えられた。

次に蛍光の励起方法を検討した。側面照射法では励起光源に近い部分と遠い部分で蛍光強度の相違が見られた。そこで全面照射型光源 White LED Backlight Module(以下、白色励起光源と称する)を用いて底面から照射したところ均一な輝度が得られた。1.5V 乾電池２本でも照射可能であった。しかし、白色励起光源では励起光以外の波長の光も照射されることから蛍光の変化も小さかった。そこで計測ユニットのクリップレンズ側開口部に蛍光フィルタ(500nm~),白色励起光源上面に励起フィルタ(450nm,半値幅 40nm)を装着して測定した。両フィルタ共併用した時には従来の蛍光顕微鏡を用いた測定結果と全く同等の優れた応答が見られたがコスト面を考慮すると蛍光フィルタのみでも測定可能と考えられた（図２)。

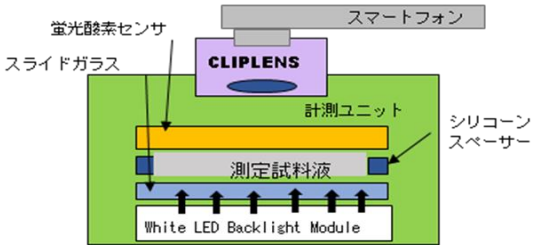


図１　測定ユニットの構造

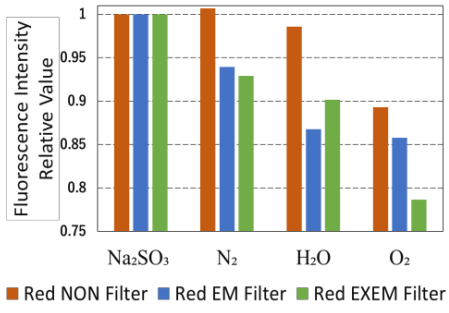


図２ Ex, Em フィルタの効果

Measurement of fluorescent oxygen sensor by using a smartphone

Daisuke Shimizu, Yuto Horiuchi, Yasunori Iribe, Masayasu Suzuki

Department of Electric and Electronic Engineering, University of Toyama, Toyama 930-8555, Japan

Tel: 076-445-6707, Fax: 076-445-6707, e-mail: suzukimy@eng.u-toyama.ac.jp

C18　PDMS を用いた酸素計測イメージングシートの開発

（富山大院理工）西村真彦, ○濱野優花, Md.Irfirudin, 入部康敬, 鈴木正康

1. はじめに

演者らは酸素センサ機能を有する蛍光色素 Tris(1,10-phenanthroline)-ruthenium(II) chloride hydrate を用いて食品用ポリマーフィルムや PDMS を利用したフレキシブルな酸素イメージングシートの開発を行い、２次元的な酸素濃度分布の可視化に成功した。PDMS 型は簡易だが、フィルム型と比べ蛍光強度の値が低いという問題があった。本研究では酸素センサ色素を分散させた PDMS 型酸素センサシートについて、ルテニウム錯体濃度や膜厚などを検討し、フィルム型と同等もしくはそれ以上の特性をもつ酸素イメージングシートを作製した。

2. 実験方法

PDMS(Sylgard 184, Dow Corning)に Nafion 溶液で調製したルテニウム錯体溶液を混合し、スライドガラス上に貼り付けたシリコーンゴムシート(膜厚 0.3, 0.2, 0.1mm。0.05mm 厚 PDMS 作製時はシートなし)の枠内に滴下して 1600rpm で 15 秒間スピンコートした。その後、110℃で１時間ベークすることで PDMS 型酸素センサシートを作製した。

センサ膜上にシリコーンゴムシートとカバーガラスで流路を作製し、そこに溶存酸素濃度の異なる４種類の試料液を通液し、高速共焦点スキャナユニット装着実体顕微鏡を用いて蛍光強度変化を測定した。

3. 結果及び考察

ルテニウム錯体濃度の異なる５種類の PDMS 型酸素センサを作製し、それらを用いて 5%亜硫酸ナトリウム水溶液（酸素濃度 0mg/l）を測定した。従来の PDMS 型酸素センサシートでは 3mg のルテニウム錯体を１ml のナフィオン溶液に溶解したものを用いていた。しかし 従来の PDMS 型酸素センサとフィルム型酸素センサを比較すると、フィルム型酸素センサの方が蛍光強度は８０％高かった。そこで、フィルム型酸素センサと同等の蛍光強度が得られるような、PDMS 型酸素センサシートの作製条件を検討した。PDMS 型酸素センサシート作製時のルテニウム錯体濃度を 6, 9, 12mg/ml と増大させたところ、蛍光強度は増加した。しかし 9, 12mg/ml では錯体が溶解しないことも多く 6mg/ml で錯体溶液の添加量を増やす方法も検討した。

膜厚が 0.05~0.3mm の４種類の PDMS 型酸素センサを作製し、酸素濃度応答を比較した。応答は酸素濃度が約 0mg/l の 5%亜硫酸ナトリウム水溶液のときの蛍光強度で比較した。その結果、膜厚 0.05mm の PDMS 型酸素センサの蛍光強度の変化が一番大きくなった。PDMS シートは伸縮性に優れ、0.05mm でも丈夫で破れにくかった。以上より、PDMS 型酸素センサシートの最適厚さは 0.05mm であった。

Development of a PDMS-based Oxygen Imaging Sensor Sheet

Masahiko Nishimura, Yuka Hamano, Md.Irfirudin, Yasunori Iribe, Masayasu Suzuki
Department of Electric and Electronic Engineering, University of Toyama, Toyama 930-8555, Japan
Tel: 076-445-6707, Fax: 076-445-6707, e-mail: suzukimy@eng.u-toyama.ac.jp

C19　　３Ｄプリンタを用いたレゴ型フロー分析ユニットの作製

（富山大院理工）大谷貴志，○牛澤星史，入部康敬，鈴木正康

1. はじめに

フロー型バイオセンサ装置はフローセル、電極、ポンプ、インジェクター、チューブ等から構成される。これらの構成要素をユニット化し、LEGO ブロックのように簡単に組み立てられるセンサが開発できないかと考えた。本研究では 3D プリンタを用いて、フローセル-電極部とインジェクター(切替バルブ)のユニットを作製しグルコースセンサを構成し、その特性の評価を行った。

2. 実験方法

金薄膜を成膜したポリカーボネート基板をポジ型ホトレジストを用いてパターニングし、それをエッチングして、金薄膜電極基板を作製した。pH7.0, 0.1M リン酸緩衝液で調製した 4000U/ml グルコースオキシダーゼ(GOD)溶液、200 mg/ml ウシ血清アルブミン(BSA)溶液を体積比 1:1 で混合し酵素溶液とした。酵素溶液を電極上に 5μl 滴下し、グルタルアルデヒド雰囲気下、4℃で一晩架橋反応させ酵素を固定化した。

3. 結果と考察

フローセルからの液漏れ防止と配管との接続の簡略化を目的として設計した流路ユニット（図 1）を 3D CAD で作成し、3D プリンタ Projet3510Plus（本学機械工場）を用いて造形した。
シリンジポンプを使い作製した流路ユニットに移送液を流したこの造形物をグルコースセンサのこの流路ユニットを用いてグルコースの測定を行った。グルコースオキシダーゼ(GOD)によるグルコースの酸化反応に伴い発生する H_2O_2 の酸化電流を測定した。また従来のインジェクター(Rheodyne7125) に代えて、簡易な切替バルブを用いた試料導入を採用した。

作製した流路をグルコースセンサでそのまま用いた場合は振動によってノイズが頻繁に検出された。そこで底面のブロック構造を利用して流路と切替バルブを LEGO ブロック板に固定した時のグルコース濃度測定結果を図 2 に示す。応答のばらつきが 14%から 5%未満に低下し、従来より安定した測定を行うことができた。

流路のユニット化や切替バルブの採用により測定装置がコンパクトになり、配管数が少なくなった。これにより組み立てが簡単になり、良好なグルコース測定が可能となった。

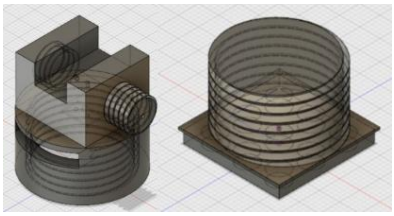


図１　流路ユニットのデザイン

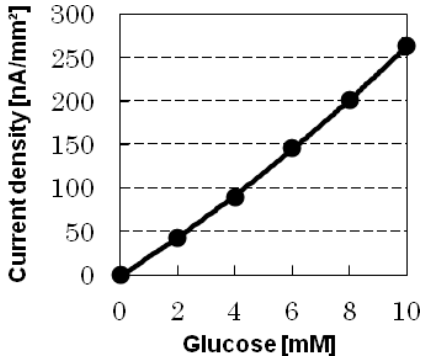


図２　グルコースに対する検量線

Preparation of LEGO-type flow sensor unit by 3D-printer

Takashi Otani, Seiji Ushizawa, Yasunori Iribe, Masayasu Suzuki

Department of Electric and Electronic Engineering, University of Toyama, Toyama 930-8555, Japan

Tel: 076-445-6707, Fax: 076-445-6707, e-mail: suzukimy@eng.u-toyama.ac.jp

D01　　カルシウム含有ポリオキソバナデートの合成

（金沢大・理工）○川上敦史，菊川雄司，林宜仁

［緒言］

ポリオキソメタレートは、W、Mo、V などの前周期遷移金属の酸化物クラスターアニオンの総称であり、高い分子性を示す化合物である。ポリオキソメタレートの構造中に異なる金属を導入することで、触媒材料、磁性材料、光学材料として優れた性能を示すものが数多く報告されてきた。V を基盤としたポリオキソメタレートは、W や Mo と比べ、構造の多様性がある。これまで合成されてきた金属含有ポリオキソバナデートは、3d 金属、希土類金属を中心に行われてきた[1, 2]。

光合成の光化学系Ⅱにみられるように、カルシウムを含有する金属多核構造は、カルシウムが金属多核構造の酸化還元特性を制御するのに重要な役割を担っていることが明らかにされつつあり、酸化還元不活性金属と遷移金属から成る構造体が注目されている。本研究では、カルシウムを含有したポリオキソバナデートの合成を検討した。

［結果と考察］

有機溶媒中で、$[V_4O_{12}]^{4-}$（**Figure 1**）とカルシウム原料を反応させ、合成溶液を濃縮することで、無色透明結晶（**I**）が得られた。化合物 **I** の IR スペクトルは原料の$[V_4O_{12}]^{4-}$と類似していた（**Figure 2**）。化合物 **I** の ^{51}V NMR を測定すると、原料の$[V_4O_{12}]^{4-}$を溶解させた溶液とは異なるシグナルが観測された。化合物 **I** の単結晶 X 線構造解析では、二つの$[V_4O_{12}]^{4-}$が一つのカルシウムをサンドイッチした構造であることが明らかとなった。類似した性質を持つ希土類金属を導入したポリオキソバナデートでは、イオン半径により、構造が系統的に変化することが知られている。化合物 **I** の構造はホロミウムを含有したポリオキソバナデートと類似していた[2]。カルシウムはホロミウムより価数が小さく、イオン半径が大きいため、ポリオキソバナデートの構造を決める因子がイオン半径だけではないことが明らかとなった。

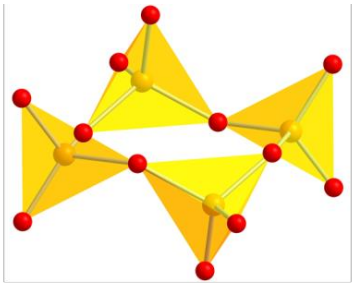


Figure 1. $[V_4O_{12}]^{4-}$の構造.

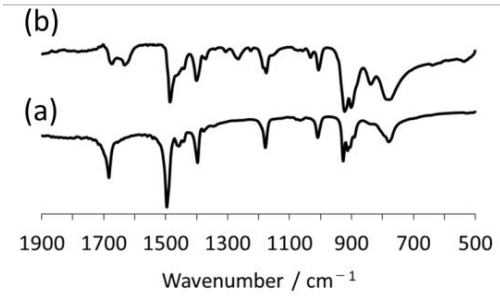


Figure 2. IR スペクトル（a）$[V_4O_{12}]^{4-}$（b）化合物 **I**.

[1] T. Kurata, A.Uehara, Y. Hayashi, K. Isobe, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 2524-2530.

[2] M. Nishio, S. Inami, M. Katayama, K. Ozutsumi, Y. Hayashi, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 784-793.

Synthesis of Calcium-containing Polyoxovanadates

Atsushi Kawakami, Yuji Kikukawa, Yoshihiti Hayashi

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

Tel: 076-264-*5695*, e-mail : hayashi@se.kanazawa-u.ac.jp

D02　テトラおよびオクタモリブデートの溶液平衡

(金沢大理工，金沢大院自然科学)○鎌倉宗太朗，川本圭祐，菊川雄司，林宜仁

[緒言]

ポリオキソメタレート(POM)は前期遷移金属 M(V, Mo, W)から主に構成されるアニオン性の金属酸化物クラスターであり$(M_xO_y)^{n-}$の構造をとる．この POM の中でも典型的な構造としてヘテロ原子 X(P, S, Si, As)を中心とした Keggin 型$(XM_{12}O_{40})^{n-}$や Wells-Dawson 型$(X_2M_{18}O_{62})^{n-}$が存在する．これらの構造の POM が有する酸塩基および酸化還元特性は電子材料や触媒, 医学的利用に対して重要な役割を果たす. この様な特性を制御する手法として欠損種 POM へ異種金属を導入する手法が主に用いられており, W によって構成された完全型の Wells-Dawson 型 POM では top-down 的手法によって容易に欠損種の合成が可能となっている．しかし，Mo によって構成された Wells-Dawson 型 POM は top-down 的手法による欠損の制御はほとんど報告されていない．本研究では Mo によって構成された欠損 Wells-Dawson 型 POM の合成を目指し，bottom-up 的手法を用いて Wells-Dawson 型 POM の一部分である Mo4 核クラスター$(n\text{-}Bu_4N)[Mo_4O_8(CH_3COO)_3Cl_4]$ **{Mo4}** と Mo8 核クラスター$(n\text{-}Bu_4N)_2[Mo_8O_{18}(CH_3COO)_6Cl_4]$**{Mo8}**を合成した．

[結果と考察]

{Mo4}は $MoCl_5$ と$(n\text{-}Bu_4N)_2[Mo_6O_{19}]$，$CH_3COOH$ を窒素雰囲気下ジクロロメタン-ジクロロエタン(1:1)中で加熱還流し，ジエチルエーテルを加えることで得られた．**{Mo8}**は$(n\text{-}Bu_4N)[MoOCl_4]$と$(n\text{-}Bu_4N)_4[Mo_8O_{26}]$，$CH_3COOH$ を窒素雰囲気下ジクロロメタン-ジクロロエタン(1:1)中で加熱還流し，ジエチルエーテルを加えることで得られた．それぞれの化合物の構造を Figure 1 に示す．**{Mo8}**は**{Mo4}**の塩化物イオンの一部が酸素架橋となり，二量化したものであった．

{Mo4},**{Mo8}**が安定に存在できる溶媒の検討を UV-vis 測定によって行った．本研究から測定溶媒を非配位性のジクロロメタン-ジクロロエタン(1:1)に少量の酢酸を加えることで**{Mo4}**のスペクトルの経時変化を抑制させることに成功した．配位性の溶媒や，過剰な酢酸，酸素の存在下では**{Mo4}**の分解が確認されている．この分解は**{Mo4}**の酢酸架橋の交換によるものだと考えられ，溶媒への酢酸の添加によってこれを防ぐことができた．また，**{Mo8}**のスペクトルに存在した経時変化も同様の方法によって抑制できた．これらの知見に基づき，酢酸を添加した非配位性溶媒内で**{Mo4}**,**{Mo8}**合成を行った結果, 合成方法の大幅な改善が確認された．

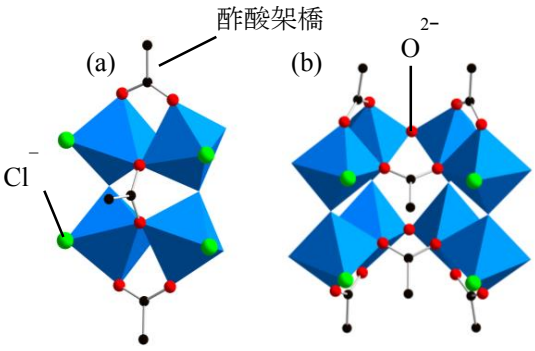


Figure 1.　(a)**{Mo4}**, (b)**{Mo8}**の構造

Solution equilibrium of tetra- and octa-molybdate

Sotaro Kamakura, Keisuke Kawamoto, 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

D03　らせん型ポリオキソバナデートの拡張

（金沢大・理工）○平田奨一郎，菊川雄司，林宜仁

[緒言]

鏡像異性体のある$(n\text{-}Bu_4N)_5[V_{18}O_{46}(NO_3)]$（以下 V18）はラセミ混合物を形成する場合、片方の異性体のみが集まって結晶化する性質（自然分晶）を持ち、優先晶出法を適用することができる。本研究では、V18 の光学分割について検討した。また、$(n\text{-}Bu_4N)_6H_2[V_{30}O_{78}\{1,2\text{-}C_2H_4(SO_3)_2\}]$（以下 V30）も V18 と同じくバナデート構造に「右手」「左手」（鏡像異性体）の関係があり、らせん構造を持っている。これらのキラルな無機分子の光学分割を試みた。

[結果と考察]

V18 の優先晶出法を用いた光学分割の際、気相拡散によって V18 粉末から V18 の単結晶を作り、それを種結晶として V18 の過飽和溶液に加えることで左巻き体(M 体)、または右巻き体(P 体)の V18(Figure 1.)を析出させることができた。

P 体、M 体それぞれを溶かした溶液で CD 測定を行ったところ、Figure 2.のような対称なスペクトルが得られた。その際の結果は以下のようになる。

V18(P)

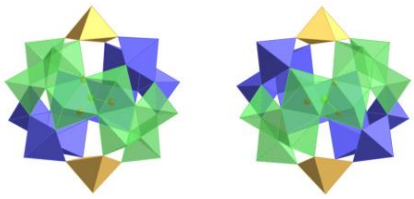
λ CH3CN(Δ ε)：370(+2753),476(-852),683(+1234)

V18(M)

λ CH3CN(Δ ε)：370(-2677),478(+821),685(-1195)

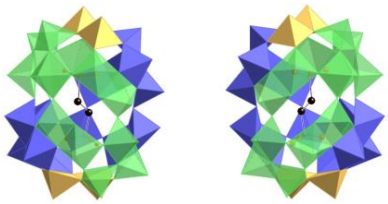
以上の結果から、V18 の光学分割に成功したことが分かった。V30 についても調査予定である。

また、アセトニトリルに溶解させた V18 の CD スペクトルの時間変化を測定した結果、V18 は室温においては容易にラセミ化することはなかった。そこで、光学分割した V18 の安定性についての調査も行った。



$[V_{18}O_{46}(NO_3)]^{5-}$ の螺旋の様子.

左巻き体　　右巻き体



$[V_{30}O_{78}\{1,2\text{-}C_2H_4(SO_3)_2\}]^{8-}$ の 螺旋の様子.

左巻き体　　右巻き体

Figure 1. V18およびV30の構造

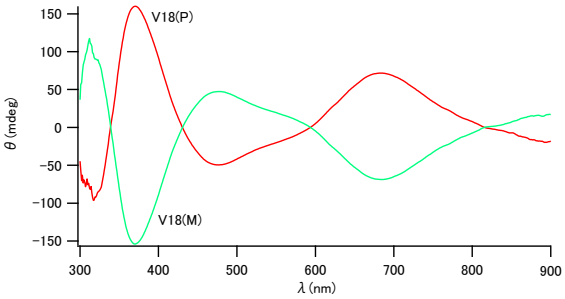


Figure 2. V18のCDスペクトル

The extension of spiral style polyoxovanadate

Shoichiro Hirata, 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

D04

有機溶媒に可溶なアセテート架橋 Mo_3O_2 クラスターの合成

（金沢大理工）○平田匡人，川本圭祐，林宜仁

3 つの金属中心が三角形に配置した$[M_3X_2(OAc)_6L_3]^{n+/n-}$クラスター (OAc, 酢酸配位子) は，金属中心がそれぞれ相互作用できるように位置し，金属中心の酸化数や架橋/末端配位子の違いから，金属間結合を伴った興味深い性質を持つ．この組成を有する化学種は，これまでに複数種報告され，$[Mo^{IV,IV,IV}O_2(OAc)_6(H_2O)_3]^{2+}$ (**1a**)や$[Mo^{IV,V,V}(CCH_3)_2(OAc)_6(H_2O)_3]^{2+}$ (**2**)などがある．クラスター**2**は，水存在下で酸化還元反応を伴う分解反応から三重架橋 CCH_3 配位子同士の C≡C 結合形成によりアルキン生成する重要な前駆体として報告されている (Bino, A.; Ardon, M.; Shirman, E. *Science* **2005**, *308*, 234.)．すなわち，このクラスターは三重架橋配位子変換による反応場として働く．

Richens らは，クラスター**1a** の CV 測定結果を報告しており (Powell, G.; Richens, D. T. *Dalton Trans*. **2006**, 2959.), +1 V (vs. Ag/AgCl) から−1 V (vs. Ag/AgCl) まで掃引すると, 0.765 V (vs. Ag/AgCl) に不可逆な還元波を観測する (Fig. 1)．これは, **1a** から **1b** への酸素架橋配位子の脱離を伴った 3 電子還元と帰属される (反応 1, Fig. 2)．さらに, −1 V (vs. Ag/AgCl) から折り返し酸化側へと掃引すると 0.125 V (vs. Ag/AgCl) および 0.555 V (vs. Ag/AgCl) に酸化波が観測され，これらはそれぞれ反応 2 および反応 3 と帰属される (Fig. 2)．以上より, **1a** は，プロトン共役電子移動過程を経て，三重架橋配位子 X = O の脱着を可逆的に行えることが示唆されている．

以上の知見をもとに，本研究では三重架橋配位子 X の自在な置換反応を行うことを目的とする．水中での配位子 X 置換反応は，水分子の関与により, X = O に限定される．**1a** の酸化還元反応をアセトニトリルなどの非プロトン性溶媒中で進行させ，さらに適切な基質 (硫黄，アルコール，チオール等) を共存させることで，三重架橋配位子 X として S, OR, SR などの取り込みを目指す．

本発表では, **1a** のアセトニトリル中における電気化学測定結果をもとに，三重架橋配位子 X の置換の可能性について考察する．

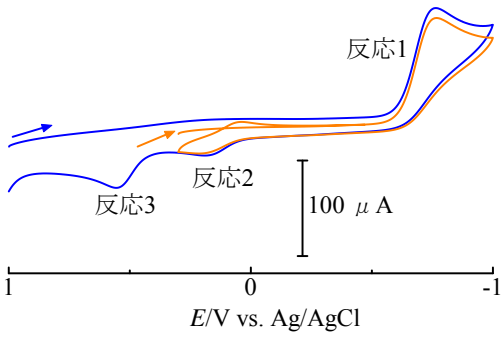


Fig. 1. 0.1 M CF_3SO_3H 水溶液中での化合物 **1** の CV 測定 (作用電極: GCE)

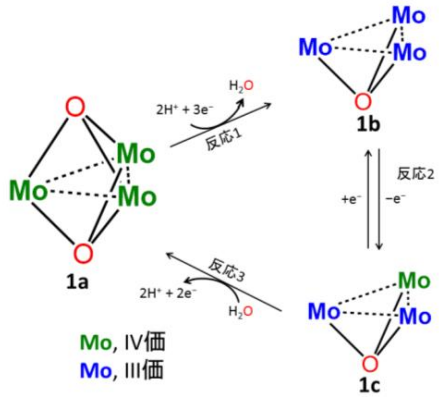


Fig. 2. 酸素架橋配位子の脱着 (各 Mo 中心が有する OAc 配位子は簡略化のため省略した)

Synthesis of Mo_3O_2 cluster with acetate ligands soluble in oranic media

Masato Hirata, Keisuke Kawamoto, Yosihito Hayashi

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

TEL: 076-264-5696, e-mail: keisuke@se,kanazawa-u.ac.jp

D05　樹脂材料の表面フッ素化による着色化の検討

（福井大工）○荒城鷹一、小川統、齊藤和也、金　在虎、米沢　晋

1. 緒言

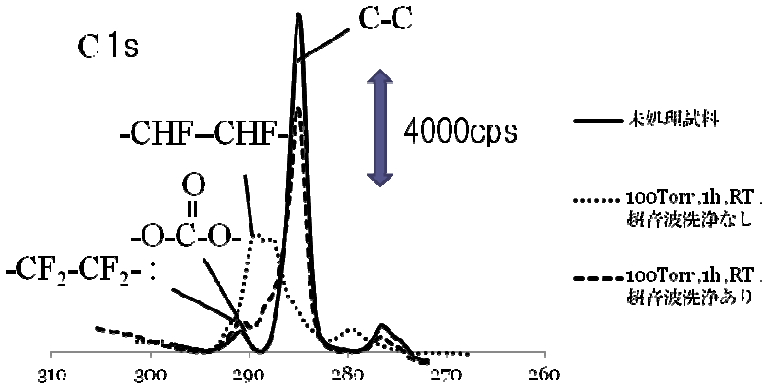
ポリカーボネート(PC)は汎用成高分子の中でも優れた機械的特質を持ち、また軽量で低コストであり、様々な分野で利用されている。しかし、ポリカーボネートは難染色材料であり、染色の難しい材料であることから、その使用の制限が課題となっている。本研究では、ポリカーボネートにフッ素処理を行うことで浸染色化の可能性について追及し、新たな染色法として提案する。

2. 実験内容

ポリカーボネート試料のフッ素化については、圧力 100torr、1 時間、温度 298K でフッ素ガスを用いて行った。フッ素処理後、水による超音波洗浄を行った後、得られた試料について XPS、AFM、LSM を用いて表面分析を行った。

3. 結果

XPS の結果からフッ素処理を行ったポリカーボネートの表面から-CHF-または-CF_2-結合と思われるフッ素化合物のピークが確認できた。またフッ素処理後に表面を超音波洗浄したポリカーボネートの表面では-CHF-または-CF_2-結合と思われるピークは確認できたが、フッ素処理を行ったポリカーボネートの表面と比較すると、ピークは大きく減少した。



・考察

今回、染色をする際に重要である表面についての分析からフッ素処理を行ったポリカーボネートの表面にはフッ素化合物を形成しており、これが染色を行える要因だと考えられる。またフッ素処理後に表面を超音波洗浄することで、表面に形成したフッ素化合物は大きく減少した。
ことからこの染色法が水もしくは振動に弱い可能性が考えられる。

Coloring of polycarbonate resin using surface fluorination

Yoichi Araki, Osamu Ogawa, Kazuya Saito, 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.ac.jp

D06　　ABS 樹脂材料の表面フッ素化と金属皮膜との密着性の向上

(福井大工) ○児玉竜輝、浪江将成、常見佑真、斎藤和也、金在虎、米沢晋

1.緒言

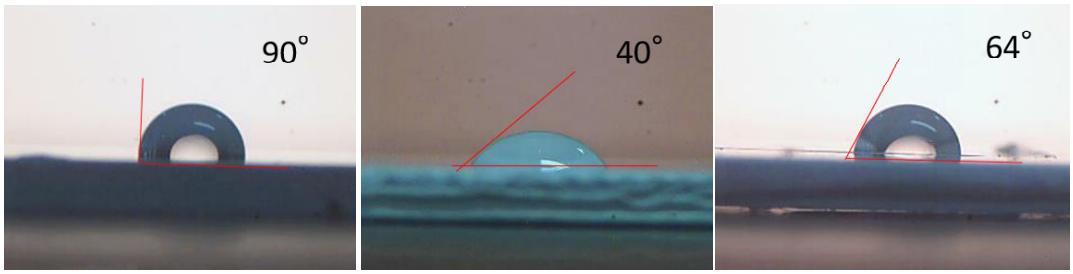
ABS 樹脂は剛性、硬度、加工性、耐衝撃性に優れ、またスチレン、ブタジエン、アクリルニトリルからなるポリマーであるために配合率によって長所に強みを持たすことができる。従来の主となる表面への凹凸作製はクロム酸―硫酸溶液を使って表面のブタジエン成分を溶かし凹凸を形成しているが、使用しているクロムは健康被害や環境汚染が問題になっており、世界では禁止や制限を設けている。本研究では、フッ素ガスを用いた ABS 樹脂材料表面をナノレベルで改質し、金属皮膜との密着性への影響について検討した。

2.実験方法

板状の ABS 樹脂(1cm×1cm)をステンレス製反応管内に入れ、1 Pa 以下の真空下においた後、フッ素ガスを導入した。反応時間を 1 時間とし、反応圧力を 50torr,100torr,380torr の条件でフッ素化処理を行った。フッ素処理後、試料を超純水で超音波洗浄したものと、フッ素処理のみの試料を AFM やレーザー顕微鏡で試料表面の凹凸状態変化を観察した。また FT-IR で表面の構造の変化を測定し、接触角測定による表面の親水性について調査した。金属めっき膜との密着性実験のために、各試料を用いて無電解ニッケルめっきを行った。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、各試料の密着性評価を実施した。

3.結果と考察

フッ素処理を行った試料の表面には微小ではあるが凹凸の形成が確認された。水による接触角測定結果(Fig.1)から、未処理試料と比べ、フッ素化試料の接触角が低下しており、表面の親水性が向上した。金属めっき膜との密着性実験については、ポスターにて報告する。



(a)untreated ABS resin　(b) fluorinated 50torr1hRT　(c) fluorinated 100torr1hRT

Fig.1. Contact angles with water of various samples.

Improvement of surface fluorination of ABS resin and adhesion between the plated film

Ryuki Kodama, Masanari Namie, Yuma Tsunemi, Kazuya Saito, 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

D07　フッ素ガスを用いた黒鉛ナノ粒子のフッ素化とその特性評価

（福井大工）○清水啓行，浪江将成，細川順平，山本高敬，金 在虎，米沢 晋

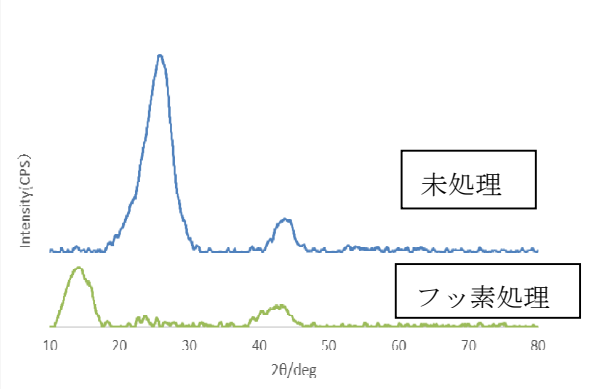
1 緒言

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ナノ炭素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、ナノグラファイトをフッ素ガス雰囲気中で 100℃以下の温度でフッ素化させ、フッ化グラファイトを作製することを目的とする。また反応容器内に鋼球を入れ、フッ素化の均一化への影響についても検討した。

2 実験

ナノグラファイト 0.5 g を反応管内にいれ、反応管内を真空状態(1Pa 以下)にし、その後フッ素ガス(760Torr)を導入という流れでフッ素処理を行った。反応時間(1～9h)・加熱条件(室温～100℃)を変化させ、フッ素処理を行った。すべてのフッ素処理において反応管内に鋼球を導入し、反応管に振動を加えて行った。フッ素処理した試料について、沈降試験・接触角測定により親水疎水試験、XPS により表面結合分析、XRD により構造分析を行った。

3 結果と考察



フッ素化した試料の XRD のデータを見ると、未処理試料と比べ、ピークが低角度側に移動していることが確認できた。この結果より層間距離が広がっていることが考えられる。親水疎水試験の結果からフッ素処理によって撥水性が向上する結果となった。XPS の結果から C-F 結合由来のピークとフッ素のピークが見られたため C-F 結合が形成したことが主な原因とされる。

Fig1 XRD results of various samples.

Fluorination and characterization of nano Graphite particles using a fluorine gas

Hiroyuki Shimizu, Masanari Namie, Junpei Hosokawa, Takanori Yamamoto, Jae-Ho Kim, Susumu Yonezawa

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

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

D08 無電解 Ni-BN 複合めっきと表面フッ素化による影響

(福井大工)○新保勇太、浪江将成、近藤克紀、金 在虎、米沢 晋

1. 緒言

BN(ボロンナイト)は天然には存在しない黒鉛類似の層状構造を有するセラミックス材料である。潤滑性, 離型性, 耐熱性に優れているという特徴を持つ。主な用途としては高温下で製品を加工する際に機材への潤滑･離型剤として用いられている。しかし、この方法では BN を毎回機材へ塗布する必要があり、また製品に付着した BN を除去する必要がある。

本研究では、BN 粒子をニッケルのめっき膜に複合させることで潤滑･離型性に優れた試料の作製を行う。また、フッ素ガスを用いて BN 粒子表面を改質することで、分散性の向上による金属めっき膜内での均一な複合化を試みた。

2. 実験

1cm^{2}の板状の銅板を界面活性剤, キャタリスト溶液, アクセレーター溶液を用いて前処理を行い、銅板の表面にパラジウム触媒を付着させた。その後、ニッケルめっき浴に浸漬させ、アンモニア溶液で pH を調整、還元剤を滴下しながら無電解めっきを行った。得られた試料については、SEM で試料の表面, 断面の状態を観察した。また、EDX によるマッピングを行い、どのように BN 粒子が含まれているのかを分析した。

3. 結果と考察

試料表面の SEM による観察結果を Fig 1 に示す。左図は BN 粒子が含まれていないめっき膜であり、右図は BN 粒子(Platelets003 SF)を複合させためっき膜である。図を比較すると、複合させためっき膜に粒子状の物質が複合されていることが確認できた。これらの結果より、めっき膜に BN 粒子の複合化に成功している。今後、複合化の均質性の向上のために、フッ素処理などの影響について検討する。

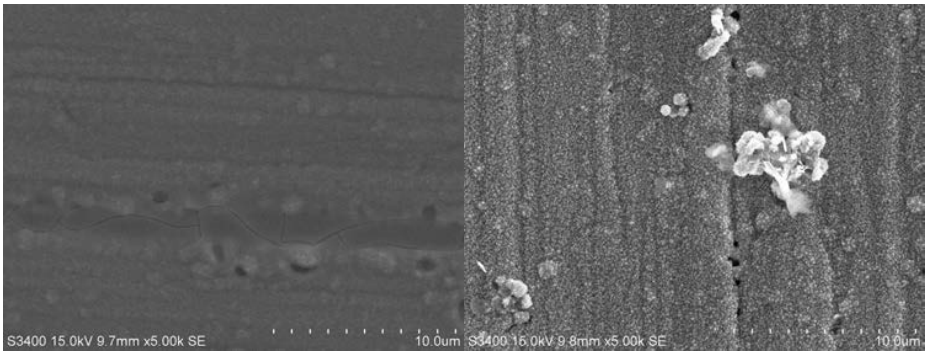


Fig 1 SEM images of sample surface.
(Left : No BN particles. Right : BN particles (Platelets 003 SF, manufactured by 3M Company))

Electroless Ni-BN composite plating and effect of surface fluorination.

Yuta Shinpo, Masanari Namie, Katunori Kondou, 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

D09

フッ素ガスを用いた炭素コート金属材料の表面改質とその特性評価

（福井大工）○本多宏旭，小川　統，細川順平，金　在虎，米沢　晋

1. 緒言

産業技術の幅広い分野で、材料表面における高い耐食性と優れた導電性の両立が強く求められている。炭素は高い機械的特性と熱伝導特性、良い電気伝導特性など優れた特性を持っていることで、様々な分野で応用されている。また金属、セラミック、樹脂などとの反応性も良く、炭素との複合化及び表面改質することで、更なる応用拡大も期待できる。一般的な炭素表面改質法としては、薬液酸化、陽極酸化、気相酸化などの酸化処理方法が多く使用されるが、炭素が酸化浸食されることなど課題が残っている。本研究では、フッ素ガスを用いて様々な条件下でフッ素化を行い、炭素コート材料の表面改質への影響について検討した。

2. 実験内容

炭素 nano 粒子がコーティングされた発泡アルミを 1Pa 以下の真空下においた後、フッ素ガスを導入した。室温（25℃）、760Torr、1 時間の条件で表面フッ素化を行った。また炭素 nano 粒子がコーティングされたステンレス製の金属網を同様な方法でフッ素化を行い、異なる炭素コート量による影響と、異なる金属材料の形状による表面フッ素化への影響についても検討した。XPS,FT-IR などで表面の結合状態を確認し、SEM で表面を観察した。また得られた試料の表面特性変化を観察するために水滴を垂らしその接触角を測ることで親水疎水性試験として評価した。

3. 結果と考察

フッ素処理した発泡アルミの接触角（118°）は、未処理の接触角（58°）に対して大きくなったので撥水性が付与されたと考えられる。XPS 分析結果、C-F 結合の形成を確認した。

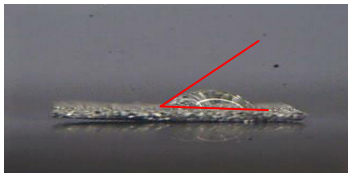


図 1　未処理試料の接触角結果

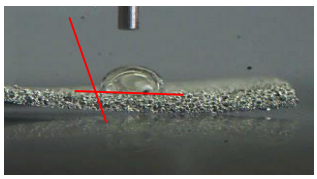


図 2　フッ素処理の接触角結果

フッ素処理した金属網は、表面構造の分析から C-F 結合が形成していたが、接触角試験結果では、未処理とほぼ同じ結果となり、今後異なる条件下でのフッ素化が必要とされる。

Surface modification of carbon coated metal materials using fluorine gas
Hiroaki Honda, Osamu Ogawa, Junpei Hosokawa, Jae-Ho Kim, Susumu Yonezawa
Faculty of Engineering, University of Fukui, 3-9-1 Bunkyo Fukui 910-8507, Japan
Tel：0776-27-8612, Fax：0776-27-8612, e-mail：kim@matse.fukui-u.ac.jp

D10　フッ素ガスを用いた無機ナノ粒子の表面状態制御と分散安定性への影響

（福井大工）○安川滉啓, 小川　統、三宅光一、金　在虎、米沢　晋

１．緒言

無機ナノ粒子は様々な分野で利用されている。ナノ粒子は粒子同士で凝集してしまうため、ナノ粒子の分散安定化が求められている。分散安定化のため、従来では加熱処理やポリマーコーティング、カップリング剤の添加などが行われている。しかし、これらの方法では、材料本来の性能の低下や、対象粒子サイズや形状の限界、添加材の残留などの問題点がある。そこで、本研究ではフッ素ガスを用いて無機ナノ粒子である酸化チタンの表面改質を行い、粒子表面のフッ素修飾の影響と水溶液中でのナノ粒子の分散安定性について検討した。

２．実験

酸化チタン（ルチル型）1g をフッ素ガスの圧力、反応温度、反応時間を以下の 4 つの条件①1kPa, 室温,1 時間, ②50kPa,室温,1 時間, ③100kPa,室温,1 時間, ④50kPa,200℃,1 時間で反応させ、酸化チタンのフッ素化を行った。分散安定性の評価するために、各試料 15mg と水、エタノール、アセトンそれぞれの溶媒 15ml を混合し、超音波洗浄で 10 分間撹拌した後、沈降実験を行った。また、XRD や XPS の結果より、生成物の結晶構造の変化と粒子表面状態の確認を行った。

３．結果

未処理試料とフッ素化試料の XPS 測定結果を図 1 に示す。 フッ素ガスの圧力と温度を上げることによって酸化チタン粒子表面のフッ素含有量が増加した。また、沈降実験では図 2 と図 3 より、エタノール中ではフッ素化した試料が未処理のものより大幅に分散安定性が向上した。しかし、粒子表面にフッ素含有量が多い試料は未処理のものより分散安定性が低下した。水中での沈降実験では、フッ素の含有量が多いもの程分散安定性が向上し、アセトン中では、未処理の試料とフッ素化した試料の違いはほぼ見られなかった。表面フッ素化の調整により様々な溶媒での分散安定性の向上が可能となった。

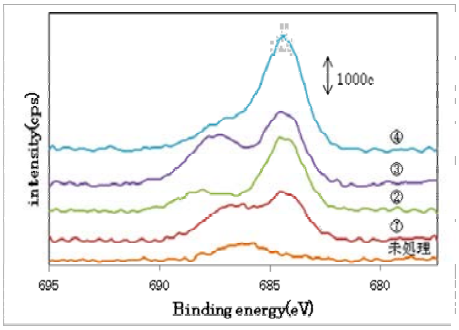


図 1.フッ素化された酸化チタンの XPS の結果（F1s）

図 2.エタノール中での沈降実験（撹拌直後）

図 3.エタノール中での沈降実験（10 時間後）

Effects of surface fluorination on the control of surface states and dispersion stabiltiy using F_2 gas

Akihiro Yasukawa , Osamu Ogawa , Koichi Miyake , 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

D11

Investigation of Magnetic Separation Characteristics of Ag/FeCo/Ag Core/Shell/Shell Nanoparticles

（北陸先端大）○王　囿人，高橋　麻里，Derrick Mott，前之園　信也*

Magnetic particles have been extensively used to isolate cells, proteins and cellular organelles by applying a magnetic field.[1-3] Recently we have succeeded in magnetically isolating autophagosomes from mammalian cells using magnetic-plasmonic hybrid Ag/FeCo/Ag core/shell/shell nanoparticles (NPs) of mean diameter of 15 nm.[4] The NPs have superparamagnetic properties derived from the FeCo shell which give magnetic separation capability and plasmonic properties derived from the Ag core which give imaging capability. However, separation characteristics of the NPs have not been fully investigated yet.

In this study we investigate separation characteristics of the NPs by using a homemade magnetic separation apparatus. The NPs was synthesized by using a polyol method in combination with a hot-injection technique. As-synthesized NPs have been characterized by TEM (Fig. 1A), STEM (Fig. 1B), XRD and UV-Vis. The surfaces of the NPs were functionalized with ε-poly-L-lysine-based hydrophilic polymers to make them water-soluble. In order to investigate magnetic separation characteristics, we used an autoMACS separation column (Miltenyi Biotec, Bergisch Gladbach, Germany) for our homemade separation apparatus (Fig. 1C). Changing separation conditions such as flow rate, solvent, and NP concentration, the separation efficiency was estimated from the extinction of NPs.

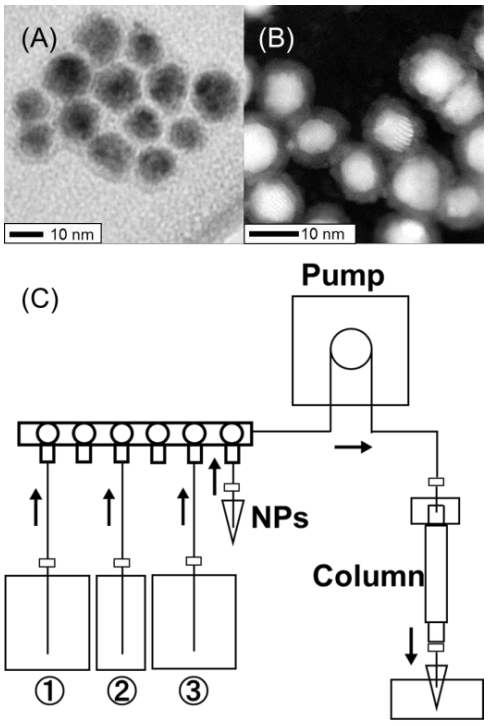


Fig. 1. (A) TEM and (B) STEM-HAADF images of the NPs. (C) Schematic illustration of the homemade magnetic separation apparatus. ① Washing solution, ② PBS and ③ running buffer.

References

1) Fan, Z.; Shelton, M.; Singh, A. K.; Senapati, D.; Khan, S. A.; Ray, P. C. *ACS Nano* **2012**, *6*, 1065-1073; 2) Wang, Y.; Ye, Z.; Ping, J.; Jing, S.; Ying, Y. *Biosens. Bioelectron.* **2014**, *59*, 106-111; 3) Wittrup, A.; Zhang, S. H.; Svensson, K. J.; Kucharzewska, P.; Johansson, M. C.; Mörgelin, M.; Belting, M. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2010**, *107*, 13342-13347; 4) Takahashi, M.; Mohan, P.; Mukai, K.; Takeda, Y.; Matsumoto, T.; Matsumura, K.; Takakura, M.; Arai, H.; Taguchi, T.; Maenosono, S. *ACS Omega* **2017**, *2*, 4929-4937.

Youren Wang, Mari Takahashi, Derrick Mott, and Shinya Maenosono*
School of Materials Science, Japan Advanced Institute of Science and Technology, 1-1 Asahidai, Nomi, Ishikawa 923-1292, Japan.
Tel: 0761-51-1611, Fax: 0761-51-1625, e-mail: shinya@jaist.ac.jp

D12

Chemical Synthesis of Tetrahedrite Nanoparticles as Building Blocks for Sustainable Thermoelectrics

（北陸先端大）○中田 豪[1], 四十万谷 智子[1], 高橋 麻里[1], Wei Zhou[1], 太田道広[2], Derrick Mott[1], 赤塚 威夫[3], 小野 博信[3], 前之園 信也[1,*]

Most of the energy we produce is wasted as low-temperature heat. Therefore, the development of thermoelectric materials with high *ZT* (dimensionless figure of merit) value is becoming more and more an important issue among researchers to effectively harvest waste heat. Unfortunately however, typical thermoelectric materials which have relatively high *ZT* value such as BiSbTe (*ZT*=1.4@373K)[1)] and PbTe-SrTe (*ZT*=2.2@915K)[2)] contain toxic and/or rare elements such as Te, Se, and Pb. For practical realization of thermoelectric energy harvesting, it is indispensable to develop environmentally-benign highly-efficient thermoelectric materials. In view of this, copper sulfide-based thermoelectric materials have attracted much attention in recent years. Among various copper sulfide-based thermoelectric materials, tetrahedrite is thought to be one of the most promising candidates because of its high *ZT* value [*ZT*=0.5@665K for $Cu_{12}Sb_4S_{13}$ and *ZT*=0.7@665K for $Cu_{12-x}Ni_xSb_4S_{13}$ (x=1.5)], even though it is still low for practical applications.[3)]

In this study, we chemically synthesized nanoparticles of tetrahedrite ($Cu_{12}Sb_4S_{13}$, Fig. 1a) as building blocks for a sustainable thermoelectric material. The resulting nanoparticles were found to be relatively monodisperse and phase pure as shown in Fig. 1b and c. By pelletizing the nanoparticles using a pulse electric current sintering technique, it might be possible to improve the *ZT* value further by reducing lattice thermal conductivity, effectively scattering long-wavelength phonons at the nanoscale grain boundaries.[4)]

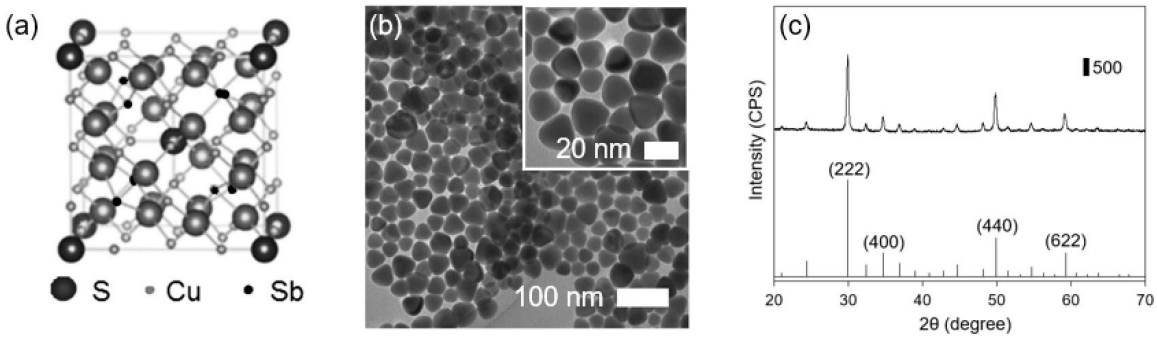


Fig. 1. (a) Crystal structure of tetrahedrite,[4)] (b) TEM image and (c) XRD pattern of tetrahedrite nanoparticles. The reference pattern shown in (c) is $Cu_{12}Sb_4S_{13}$ tetrahedrite (JCPDS PDF No. 00-024-1318).

References

1) B. Poudel *et al.*, Science, **2008**, 320, 634; 2) K. Biswas *et al.*, Nature, **2012**, 489, 414; 3) K. Suekuni *et al.*, J. Appl. Phys., **2013**, 113, 043712; 4) P. Daniel *et al.*, Chem. Mater., **2017**, 29, 1656.

Takeshi Nakada[1], Chiko Shijimaya[1], Mari Takahashi[1], Wei Zhou[1], Michihiro Ohta[2], Derrick Mott[1], Takeo Akatsuka[3], Hironobu Ono[3], Shinya Maenosono[1,*]

[1]School of Materials Science, JAIST, 1-1 Asahidai, Nomi, Ishikawa 923-1292, Japan.

[2]Research Institute for Energy Conservation, AIST, Tsukuba, Ibaraki 308-8568, Japan.

[3]Research Center, Nippon Shokubai Co., Ltd., Himeji, Hyogo 671-1292, Japan.

Tel: 0761-51-1611, Fax: 0761-51-1625, E-mail: shinya@jaist.ac.jp

D13

Shell Thickness Dependence of Chemical State of Elements in Au@Ni Core@Shell Nanoparticles

（北陸先端大）○初鹿野 雅仁[1]，高橋 麻里[1]，Priyank Mohan[1], Derrick Mott[1]，新納 英明[2]，鈴木 賢[2]，前之園 信也[1,*]

It has been reported that the electronic structure of Au is modulated when it forms metalloid intermetallic compounds with other metal elements. In particular, it is known that the difference in electronegativity between Au and the other metal triggers electron transfer from Au to the other metal based on the charge redistribution phenomenon.[1] Utilizing this electron transfer phenomenon, it becomes possible to suppress the oxidation of metals which are susceptible to oxidation by forming an alloy with Au or making contact with Au at the nanoscale.[2-5] Based on these findings, various core@shell nanoparticles (NPs) which are composed of different metals have been created.[5] For example, Au@NiO_x NPs were developed and had been used as catalysts for methyl methacrylate production.[6]

In this study, we chemically synthesized Au@Ni NPs and investigated their chemical/electronic state in detail. The thickness of Ni shell is varied by a seed-mediated growth method.[7] Briefly, Au cores were synthesized using gold chloride trihydrate and oleylamine as precursor and reducing solvent, respectively. After that, Ni shells were deposited on the Au cores using nickel acetylacetonate as a precursor. The resulting NPs were characterized by TEM, STEM, XRD, UV-vis, ICP, EDS and XPS. Fig. 1 shows STEM-HAADF image, STEM-EDS elemental mapping images and XRD pattern of the NPs, indicating that the NPs possess a distinct core@shell structure. In the presentation, we will discuss the Ni shell thickness dependence on the chemical/electronic state of the Au@Ni (or Au@NiO_x) NPs.

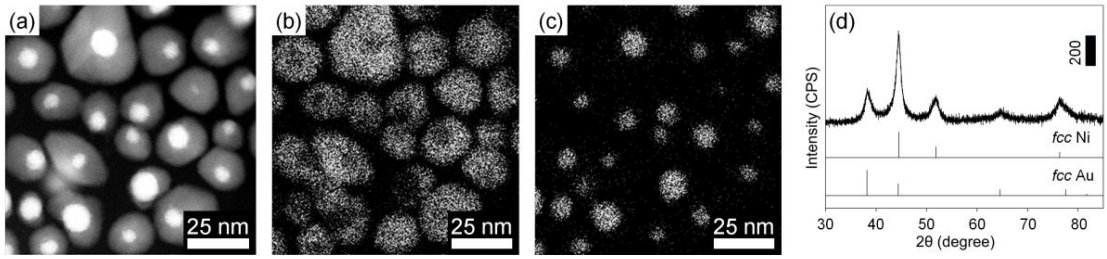


Fig. 1. (a) STEM-HAADF and EDS elemental mapping images of (b) Ni K edge and (c) Au M edge. (d) The XRD pattern of the Au@Ni NPs. The references are PDF No. 00-004-0850 for Ni and 01-071-4073 for Au respectively.

References

(1) A. Bzowski, et al., *Phys. Rev. B*, 1995, 51, 9515. (2) A. T. N. Dao, et al., *Appl. Phys. Lett.*, 2011, 99, 073107. (3) S. Nishimura, et al., *J. Phys. Chem. C*, 2012, 116, 4511. (4) S. Maenosono, et al., *Surf. Interface Anal.*, 2012, 44, 1611. (5) D. Mott, et al., *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2012, 185-186, 14. (6) K. Suzuki, et al., *ACS Catal.* 2013, 3, 1845. (7) H. Zhang, et al., *Chem. Mater.*, 2009, 21, 5222.

Shell Thickness Dependence of Chemical State of Elements in Au@Ni Core@Shell Nanoparticles

Masahito Hatsukano[1], Mari Takahashi[1], Priyank Mohan[1], Derrick Mott[1], Hideaki Niiro[2], Ken Suzuki[2], Shinya Maenosono[1,*],

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

[2] Chemistry and Chemical Process Lab., Asahi Kasei Corp., 2767-11 Niihama, Aza, Kojima-Shionasu, Kurashiki, Okayama 711-8510, Japan.

Tel: 0761-51-1612, Fax: 0761-51-1625, e-mail: shinya@jaist.ac.jp

D14　不斉アミンおよびアミノ酸を有するポルフィリン錯体の CD 特性

（富山大院理工）○太田直希，會澤宣一

1. 緒言

ポルフィリン金属錯体は、可視領域に強い吸収帯（ソーレー帯）をもつため､連結した 2 つのポルフィリン錯体を用いて励起子 CD を観測し、不斉分子の絶対配置を決定する方法が報告されている（Figure 1)。本研究では、1 つのポルフィリン環でも、ビシナル CD 効果により、簡便に不斉分子の絶対構造を反映した CD スペクトルがポルフィリンのソーレー帯に観測できるのではないかと考え､置換不活性な Co(III) を用いてポルフィリン錯体を合成し、不斉分子付加体の CD 特性を研究した。

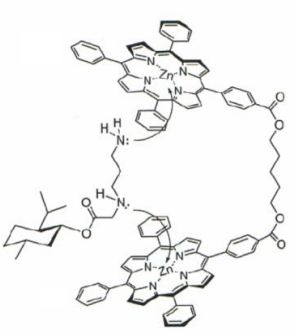


Fig 1. 2 つのポルフィリン環を用いた CD 励起子キラリティー法

2. 実験

水溶性ポルフィリンである 5,10,15,20-テトラキス(4-スルホフェニル)ポルフィリン（TPPS）を用いて、[Co(III)Cl(TPPS)] (**1**) を合成した（Figure 2)。錯体 **1** と不斉分子の水溶液（pH を調節）や、水-アセトニトリル混合溶液の CD スペクトルを測定することによって､不斉分子の CD 特性を調査した。また、^{1}H NMR を測定し配位構造を検討した。

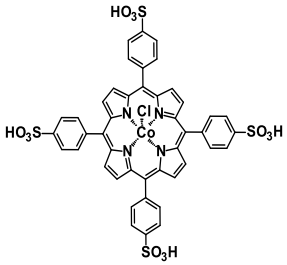


Fig 2. Co(III)Cl(TPPS)

3. 結果と考察

錯体 **1** と L-フェニルアラニン（L-Phe）の 1:1 反応溶液では、ソーレー帯に弱い CD スペクトルが観測された（Figure 3(a))。錯体 **1** と L-ヒスチジン（L-His）の 2:1 反応溶液では、かなり強い CD スペクトルがソーレー帯に観測された（Figure 3(b))。このことから L-His ではイミダゾール基とアミノ基が配位し、二分子のポルフィリン環が不斉分子を挟む構造をとることが分かった。以上のように、不斉分子の官能基の種類と数によって、ポルフィリン錯体の CD 挙動が大きく異なることが明らかとなった。錯体 **1** と水に難溶の(S)-1-(2-ナフチル)エチルアミン（(S)-nea）を水中で反応させると、当量を上げるに従いナフチル基を介してポルフィリン錯体が高分子会合体を形成したと思われる、きわめて大きな CD スペクトルがソーレー帯より長波長側に観測された（Figure 3(c))。水に易溶の L-Try でも、水とアセトニトリルの混合溶媒を用いることでインドール基を介してポルフィリン錯体が高分子会合体を形成したと思われる（Figure 3(d))。配位結合に依存しないことで汎用性が高まった。かつ、大きな CD を観測できたことで、ポルフィリン錯体を用いて簡便に不斉分子の絶対構造や光学純度を決定できる可能性が示された。

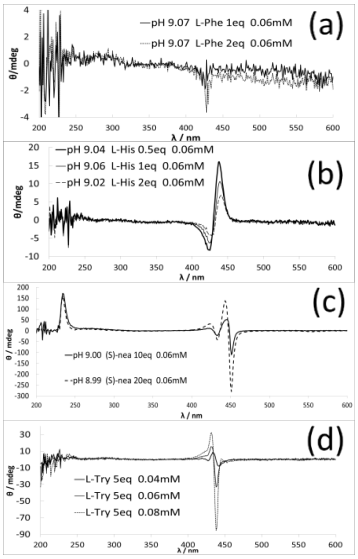


Fig 3. [Co(III)ClTPPS] と不斉分子(a) L-Phe,、(b) L-His, (c) (S)-1-(2-ナフチル)エチルアミン, (d) L-Try (H_2O:CH_3CN=1:19)の反応溶液の CD スペクトル

CD characteristics of porphyrin complexes with chiral amines and amino acids

Naoki Ohta, Senichi Aizawa

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

Tel: 076-445-6980, Fax: 076-445-6980, e-mail: saizawa@eng.u-toyama.ac.jp

D15　光駆動型 NAD^+/NADH 変換能を持つ Ru 錯体の物性と変換挙動

（富山大院理工）○齋藤　翼，柘植清志，大津英揮

【緒言】我々は、生体内における補酵素 NAD（Nicotinamide Adenine Dinucleotide）の NAD^+/NADH 型有機ヒドリド生成機能を組み込んだ、光再生可能な有機ヒドリド供与能を持つ金属錯体に関して、種々知見を積み重ねてきた。これまでに、triethanolamine 存在下で、NAD^+モデル配位子 pbn (pbn = 2-(pyridin-2-yl)benzo[*b*]-1,5-naphthyridine) を有する $[Ru(bpy)_2(pbn)]^{2+}$ (bpy = 2,2'-bipyridine) に可視光を照射することで、pbn が 2 プロトン 2 電子還元を受けた NADH モデル配位子 pbnHH (pbnHH = 2-(pyridin-2-yl)-5,10-dihydrobenzo[*b*]-1,5-naphthyridine) を有する $[Ru(bpy)_2(pbnHH)]^{2+}$へと光変換されることが明らかになっている[1]。また、この NADH 型錯体$[Ru(bpy)_2(pbnHH)]^{2+}$は、塩基存在下で、二酸化炭素をギ酸にヒドリド還元し、錯体自身はもとの NAD^+型錯体$[Ru(bpy)_2(pbn)]^{2+}$へと酸化されることを見出している[2]。本発表では、新たな光触媒的二酸化炭素還元反応系の創出に向けて、NAD^+/NADH モデル配位子のπ共役系がもたらす有機ヒドリド貯蔵能・供与能への寄与を追究するために、新規 NAD^+モデル配位子 Mepn (6-methyl-2-(pyridin-2-yl)-1,5-naphthyridine) を有する NAD^+型 Ru 錯体 $[Ru(bpy)_2(Mepn)]^{2+}$ (**1**) の物性、及び、**1** の可視光による NAD^+型から NADH 型錯体への変換反応に関して検討を行ったので報告する。

【結果と考察】**1** の CH_3CN/TEA/H_2O (98/1/1, v/v) (TEA:triethylamine) 混合溶液に可視光（λ > 420 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、**1** の MLCT (Metal to Ligand Charge Transfer) 由来の 480 nm 付近の吸収帯が時間とともに減少し、新たに 420 nm 付近の吸収帯が現れた。この光照射後の溶液を ESI-MS 測定したところ、*m/z* = 782 にシグナルが観測された。このシグナルは **1** 由来の *m/z* = 780 から 2 マスシフトしていることから、**1** は NADH 型錯体である$[Ru(bpy)_2(MepnHH)]^{2+}$ (**1•HH**, MepnHH = 6-methyl-2-(pyridin-2-yl)-5,8-dihydro-1,5-naphthyridine) へと NAD^+/NADH 型光変換されることが示唆された。**1** は 660 nm 付近に ^{3}MLCT 由来と帰属できるリン光帯を持ち、–1.05 V (*vs.* SCE) に Mepn/$Mepn^{\bullet-}$由来だと考えられる可逆な酸化還元波を示すことから、励起状態の還元電位は 0.84 V (*vs.* SCE) と見積ることができる。この値は、TEA の酸化電位 (0.66 V *vs.* SCE[3]) よりも高電位であるため、**1** は **1•HH** へと光駆動型 NAD^+/NADH 変換反応が進行したと考えられる。本発表では、ESR 測定を用いた反応中間種の追跡や、推定される反応機構についても発表予定である。

【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.

[3] S. Yanagida, *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1997**, *70*, 2063.

Properties and Conversion Behavior of a Ruthenium Complex Having a Photo-Driven NAD^+/NADH-Type Conversion Ability

Tsubasa Saito, Kiyoshi Tsuge, Hideki Ohtsu

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: m1740207@ems.u-toyama.ac.jp

D16　NAD$^+$/NADH 型変換能を組み込んだ Zn^{II} 錯体による光物質変換反応

（富山大院理工）○手塚陽介，柘植清志，大津英揮

【緒言】我々は、生体内の補酵素 NAD（Nicotinamide Adenine Dinucleotide）の再生可能なヒドリド生成過程に着目し、NAD$^+$/NADH 型変換能を組み込んだ金属錯体触媒の開発に取り組んできた。これまでに二座配位子 pbn を有する NAD$^+$型 Ru 錯体$[Ru(bpy)_2(pbn)]^{2+}$は、可視光（$h\nu > 420$ nm）を照射し、トリエタノールアミン（TEOA）を犠牲還元試薬として用いることで pbn が 2 電子還元された pbnHH を有する NADH 型 Ru 錯体$[Ru(bpy)_2(pbnHH)]^{2+}$へと光還元反応が進行することが報告されている[1]。さらに、この NADH 型 Ru 錯体$[Ru(bpy)_2(pbnHH)]^{2+}$は、塩基存在下、二酸化炭素をギ酸へとヒドリド還元し、元の NAD$^+$型 Ru 錯体$[Ru(bpy)_2(pbn)]^{2+}$に酸化されることも報告されている[2][3]。本研究では NAD$^+$/NADH 型変換に伴う新たな物質変換反応を開拓すべく、三座配位子 bbn（2-(2,2’-bipyridyl)benzo[*b*]-1,5-naphthyridine）を有する NAD$^+$型 Zn 錯体$[Zn(AcO)_2(bbn)]$（**1**）における NAD$^+$/NADH 型変換に伴った光物質変換反応を検討したので報告する。

【結果及び考察】大過剰（10% v/v）の 2-PrOH を含む **1** の CH_3CN 溶液に光（$h\nu > 370$ nm）を照射し、紫外可視吸収スペクトル測定により反応の追跡を行った。その結果、**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。光照射後の反応溶液を GC により分析した結果、2-PrOH は 2 電子酸化され、定量的（97%）にアセトンが生成していることが明らかになった。このように 2-PrOH の光酸化反応が進行したのは、分光学的・電気化学的性質から見積もった **1** の励起状態の還元電位が 2.1 V と高い値を示すことに起因すると考えられる。さらに、反応終了後の Zn 錯体の単離にも成功し、X 線構造解析の結果、**1** の配位子 bbn が 2 電子還元された bbnHH（5,10-dihydro-2-(2,2’-bipyridyl)benzo[*b*]-1,5-naphthyridine）を有する NADH 型 Zn 錯体$[Zn(AcO)_2(bbnHH)]$（**1•HH**）であることがわかった。これまでの NAD$^+$型から NADH 型錯体への光還元反応には犠牲還元試薬として TEOA を用いなければならなかったが、**1** から **1•HH** への光還元反応には 2-PrOH からアセトンへの化学量論的な酸化反応を伴うことが示された。単離に成功した **1•HH** の CH_3CN 溶液に、光（$h\nu > 370$ nm）を照射し、好気条件下で紫外可視吸収スペクトル測定を行うと **1•HH** 由来の 405 nm の吸収帯が減少し、380 nm の吸収帯が出現した。ESI-MS 測定の結果、**1•HH** 由来の m/z = 459（$[Zn(AcO)(bbnHH)]^+$）を示すシグナルは光照射後には 2 マス減った m/z = 457（$[Zn(AcO)(bbn)]^+$）を示すシグナルに変化することが確認された。さらに光照射後の反応溶液を Ti-TPyP 試薬により分析すると過酸化水素が定量的（97%）に生成していることが明らかになった。これらの結果から **1•HH** は光照射下、酸素を過酸化水素へと 2 電子還元し、元の **1** へと 2 電子酸化されることが分かった。

【参考文献】

[1] T. Fukushima, T. Wada, H. Ohtsu, K. Tanaka, *Dalton Trans*. **2010**, *39*, 11526.
[2] H. Ohtsu, K. Tanaka, *Angew. Chem. Int. Ed*. **2012**, *51*, 9792.
[3] H. Ohtsu, K. Tsuge, K. Tanaka. *J. Photochem. Photobiol. A*. **2015**, *313*, 163.

The Photochemical Conversion by the Zn^{II} Complex Incorporating NAD$^+$/NADH-type Conversion Ability

Yosuke Tezuka, Kiyosi Tsuge, Hideki Ohtsu
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

E01　フッ素修飾 Mn_2O_3 を用いた $LiMn_2O_4$ の合成と電気化学特性評価

（福井大工）○井ノ上伸一、加藤大智、LIANG RUOYA、山崎孝也、金在虎、
米沢　晋

1. 緒言

リチウムイオン電池の正極材の一つである $LiCoO_2$ に比べ、$LiMn_2O_4$ は資源的に豊富で安価な Mn を用いる為、電池の作製にかかるコストが低いという長所がある。しかし、高温で充放電サイクルを繰り返すことによる容量の劣化がまだ課題となっている。本研究では $LiMn_2O_4$ 合成過程にフッ素を導入することより、$LiMn_2O_4$ の結晶性などの焼結特性と電極特性への影響について検討した。

2. 実験過程

Mn_2O_3 にフッ素ガスを用いて、圧力 50Torr、反応時間 1 時間で表面フッ素修飾を行った。フッ素化試料 Mn_2O_3 と Li_2CO_3 をモル比 1 : 1.05 で混合し、大気雰囲気中で 600℃、24 時間の条件で一次焼成を行った後、一次焼成した試料を酸素雰囲気中で 700℃24 時間の条件で二次焼成を行うことで $LiMn_2O_4$ 試料を作製した。比較のために、未処理 $LiMn_2O_4$ 試料も同様な方法で作製した。XRD, SEM, XPS 分析法により、各試料の結晶構造や粒子形状、表面状態について調査した。また、各試料を用いて電池評価用セルを組立した後、充放電試験による電気化学特性評価を行った。

3. 結果

未処理 $LiMn_2O_4$ のピークと比べ、フッ素処理 Mn_2O_3 からなる $LiMn_2O_4$ 試料の XRD 分析結果では、新たなピークの出現やピークの移動もなく、未処理試料と同様な高結晶性を示している。XPS 分析結果では、表面にフッ素が存在していることから、表面フッ素化による結晶構造への影響はなかったと言える。ポスター発表では、表面フッ素化による焼結特性や電気化学特性への影響について述べる。

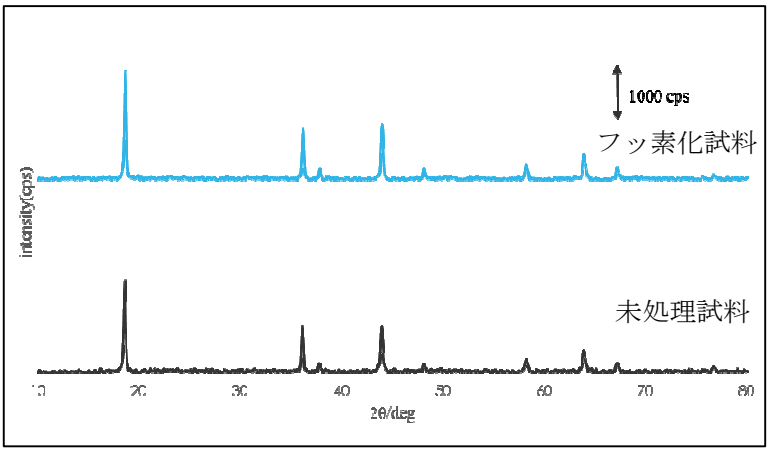


図 1　$LiMn_2O_4$ の X 線回折装置の結果

Synthesis and characterization of $LiMn_2O_4$ using a fluorinated manganese trioxide

Shinichi Inoue, Daichi Kato, Liang Ruoya, Takaya Yamazaki, 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.ac.jp

E02

正極材料 $LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O_2$ の合成と ZrO_2 の添加と表面フッ素化による影響

（福井大工）○日置将大、加藤大智、島村隼人、山崎孝也、金　在虎、米沢　晋

１．諸言

リチウムイオン二次電池は、携帯電話やノートパソコンの普及とともに我々の生活に最も身近な電気化学デバイスの一つとなっている。これらに用いられている電源は、更なる小型化、高エネルギー密度化が求められている。最近、Ni リッチな三元系正極活物質 NMC ($LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O_2$) は高い理論 (280 mAh/g) と構造安定性から注目されている。しかし、ニッケル、マンガンおよびコバルトの金属組成が不均一であることと、充放電時の複合酸化物のひずみ／割れの影響が大きくことなど課題が残っている。本研究では、ZrO_2 の添加および、表面フッ素化による結晶構造や電気化学特性への影響について検討した。

２．実験方法

正極材料を合成する際、前駆体と炭酸リチウムを４：１（モル比）で混合し、730℃で 5 時間、大気雰囲気で一次焼成を行った。一次焼成後、ZrO_2 を添加、混合した後、900℃で 8 時間、大気雰囲気で二次焼成を行った。ZrO_2 の添加量はおよそ 1wt%～70wt%の間で添加量を変えた試料を作製した。各試料の結晶構造や形状変化、表面特性について、XRD, XPS, SEM などの分析により、評価した。

３．実験結果と考察

ZrO_2 を 1wt%添加した試料の XPS 結果(図 1)で、正極材料の粒子表面に ZrO_2 の存在が確認できた。また Ar^+ イオンエッチングを行った結果、粒子内部まで ZrO_2 が存在していた。ZrO_2 の添加量を 67.7wt%に増加すると、ZrO_2 が正極材料と混合状態で存在していることから適切な ZrO_2 の添加量が存在していることが分かった。

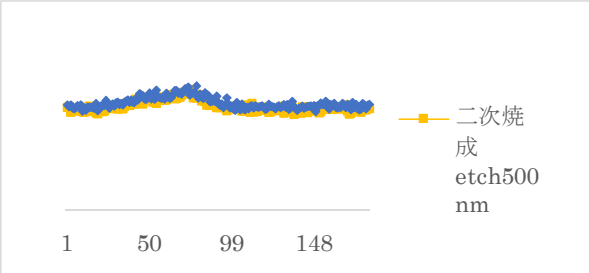


図１．XPS　$LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O_2$ ZrO_2（関東化学株式会社）1wt%添加

Effects of ZrO_2 and surface fluorination on the electrochemical properties of $LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O_2$

Masahiro Hioki, Daichi Katou, Hayato Shimamura, Takaya Yamazaki, Jae-Ho Kim Susumu Yonezawa

Department of Engineering, University of Fukui, Fukui 910-8507, Japan

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

E03　多孔質酸化チタンを用いた $Li_4Ti_5O_{12}$ の作製と電気化学特性評価

（福井大工）○本田亮太、加藤大智、川口貢平、三宅光一、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 $Li_4Ti_5O_{12}$ (LTO)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。本研究では、高非表面を有する多孔質酸化チタンを用いて $Li_4Ti_5O_{12}$ の合成を行うことより、焼結特性への影響と負極材料としての電極特性への影響について検討した。

2.実験方法

市販の多孔質酸化チタンを用いて、炭酸リチウムとボールミルにて 1 時間混合し、70℃で 12 時間乾燥した。その後、電気炉にて 500～800℃、5 h 大気中で焼成した。各試料の結晶構造や表面形状、表面状態などについて、XRD, SEM, XPS などを用いて分析した。また各試料を用いて電池評価用セルを組立した後、充放電試験による電気化学特性評価を行った。

3.結言

Fig.1 では、異なる焼成温度で得られた各試料の XRD 分析結果を示している。XRD の分析結果より、従来の TiO_2 粒子を用いた LTO と 750℃と 800℃で得られた LTO を比較した結果、ピークの位置が一致したことから多孔質酸化チタンからなる LTO の合成も可能であると判断される。本発表では合成した LTO の電気化学的性質について報告する。

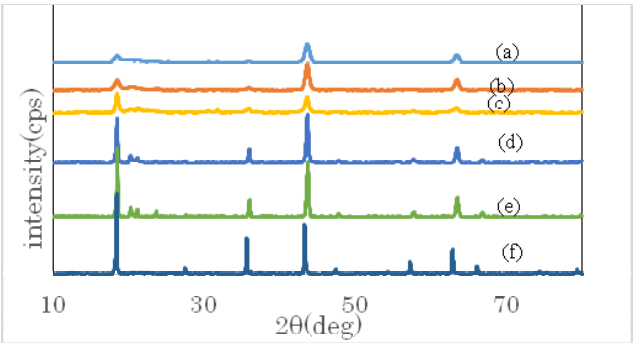


Fig.1.XRD patterns of $Li_4Ti_5O_{12}$ samples synthesized at each sintering temperature.
［(a)500℃,(b)600℃,(c)700℃,(d)750℃,
(e)800℃,(f)800℃(TiO_2 particles)］

Synthesis and electrochemical characterization of $Li_4Ti_5O_{12}$ using porous titanium oxide

Honda Ryota, Kato Daichi, Kawaguchi Kohei, Miyake Koichi, Yamazaki Takaya, 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.u-fukui.ac.jp

E04 A micro-droplet hydrodynamic voltammetry combined with pre-concentration technique using membrane filter for determination of Cd and Pb

(University of Toyama) ○ Ran Ran Huo, Kazuto Sazawa, Noriko Hata, Shigeru Taguchi, Hideki Kuramitz

【Introduction】 Heavy metals pollution is still one of the most serious global environmental issues over the past decades especially in developing countries. This problem leads to a definite need for newer and higher effective determination methods that are simple, fast and user friendly. Methods based on anodic stripping voltammetry (ASV) have been widely used for the determination of heavy metals due to low cost, speed and portable equipment. However, ASV typically requires a certain volume of sample to determine heavy metals in order to achieve a high sensitivity.

In this study, we developed a new electrochemical method for Pb and Cd detection based on ASV using the antimony modified glassy carbon rotating disk electrode (Sb-RDE). In order to improve sensitivity of this detection, combination with pre-concentration technique using membrane filter (MF) was investigated (Fig. 1).

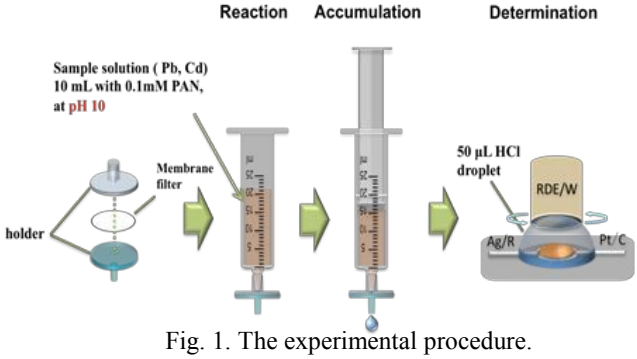


Fig. 1. The experimental procedure.

【Experiment】 The modification of antimony on glassy carbon electrode was carried out by *in-situ* method at applied potential of -1.2 V in 50 µL of sample droplet (0.01 M HCl). After deposition Pb and Cd with a rotation rate of 1000 rpm for 120 s, the anodic current was measured by differential pulse voltammetry. The heavy metal pre-concentration into the membrane filter as a solid phase was investigated by using 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol (PAN) for the complexation under alkaline condition. After accumulation the target heavy metals, the membrane filter was put into 50 µL of 0.01 M HCl solution for the ASV measurement.

【Results and discussion】 The Sb-RDE showed an excellent performance regarding for cadmium detection compared with the bare glassy carbon electrode. The potential for anodic stripping peak of Pb and Cd were -0.63 V and -0.86 V, respectively. From investigation of Sb concentration, deposition time and suporting electrolyte, the optimum conditions were decided as follows: 2 ppm Sb, 120 s for accumulation time and 0.01 M HCl solution. The concentration range of 50 to 450 ppb was chosen for directly determination of Pb and Cd under the above conditions, which linearity calibration curves showed R^2=0.990 and 0.995 for Pb and Cd, respectively. Although a high recovery ratio has not been obtained (50% for Pb and 10% for Cd) by pre-concentration using the filtration technique, the improvement is under the consideration.

A micro-droplet hydrodynamic voltammetry combined with pre-concentration technique using membrane filter for determination of Cd and Pb

Ran Ran Huo, Kazuto Sazawa, Noriko Hata, Shigeru Taguchi, and Hideki Kuramitz

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

Tel: 076-445-6669, Fax: 076-445-6669, e-mail: kuramitz@sci.u-toyama.ac.jp

E05　酸化インジウムスズ被覆光ファイバーを用いた分光電気化学センサーの応用

（富山大院理工（理））　○桑名李沙，岡崎琢也，山本高一路，佐澤和人
波多宣子，田口明，菅原一晴，倉光英樹

【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，水質汚染物質でもある酸化還元活性有機色素の測定への応用を検討した。さらに，センサーの表面に高分子電解質の自己組織化単分子膜（SAM）を修飾し，対象物質の濃縮・高感度化についても検討した。

【実験】光源と検出器をファイバーで接続し，センシング域を試料溶液で浸して，電気的な酸化還元反応に伴って得られる吸光度の変調を測定した。酸化還元活性染料であるチオニン，ヌクレアファストレッド，インジゴスルホン酸を測定対象物質とし，上述のセンサーを用いて測定を行った。また，コア表面に高分子電解質から成る SAM を形成し，同様の測定を行った。

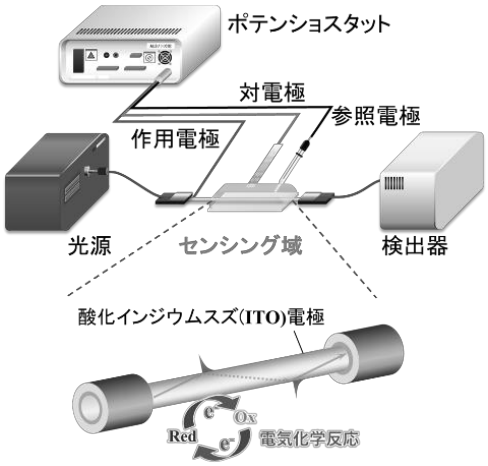


図. 実験装置の概要と酸化インジウムスズ(ITO)被覆光ファイバーのイメージ

【結果・考察】作成した ITO 被覆光ファイバーセンサーの ATR シグナルから，正電荷を有する染料であるチオニンの吸収スペクトルが得られ，センサー表面を水酸化ナトリウム浸漬により負電荷とすることで，高感度化を達成できた。一方，負電荷を有する染料であるインジゴスルホン酸，および，ヌクレアファストレッドでは，センサー表面に正電荷を有する SAM を修飾することで明瞭な吸収スペクトルが得られた。これらの染料の分光電気化学測定を行ったところ，いずれの染料からも電気化学的な酸化還元に伴う電流応答が得られ，チオニンは還元することで，ヌクレアファストレッドとインジゴスルホン酸は酸化することで吸光度が減少した。さらに，酸化還元電位を繰り返し印加することで，濃度依存性を有する吸光度の変調が得られた。

Application of spectroelectrochemical sensor using ITO coated fiber optic for detection of redox dyes

Risa Kuwana, Takuya Okazaki, Takamichi Yamamoto, Kazuto Sazawa, Noriko Hata,
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

E06　対流/蛍光分光電気化学法による薬物代謝酵素活性評価法の開発

（富山大院理工（理））○加藤千央，岡崎琢也，山本高一路，佐澤和人，
波多宣子，倉光英樹

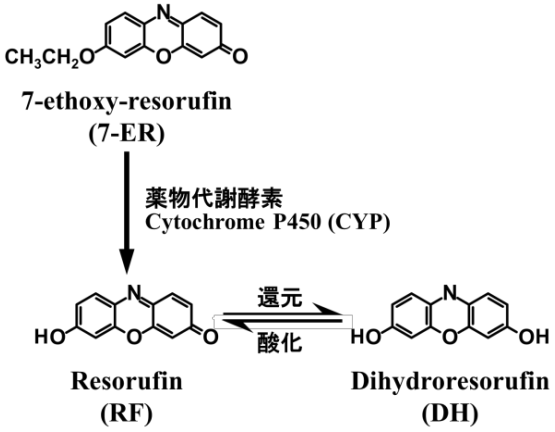
【緒言】主に肝臓内に存在する薬物代謝酵素 Cytochrome P450（CYP）は，生体内に取り込まれた多環芳香族炭化水素（PAHs）やダイオキシン類などの疎水性有機汚染物質の水溶性を高め，体外への代謝を助ける働きがある。そのため CYP 誘導試験は有機汚染物質が生体に与える影響を評価する指標として用いられている。従来の薬物代謝酵素活性評価法は，遠心分離処理やインキュベートなど多くの手間と時間を要した。

本研究では，対流/蛍光分光電気化学的検出法を利用した，簡便で迅速な薬物代謝酵素活性評価法の開発を目的とした。本法は試料を対流させることで酵素反応を迅速化させ，蛍光分光電気化学法を用いることで酵素反応生成物検出の選択性の向上を図るものである。

【実験】光路長 1 cm の石英セルに，作用電極として金メッシュ電極，参照電極に銀塩化銀電極，対極に白金線を組み合わせた蛍光分光電気化学セルを作製した。セル中の試料溶液をスターラーで対流させながら蛍光強度を測定した。Resorufin（RF）と Dihydroresorufin（DH）の電気化学的に酸化還元反応に伴う蛍光強度の変調から，CYP 活性を定量した。CYP 誘導試験には，薬物代謝酵素誘導ラット肝と補酵素である NADPH を含む Cofactor-1 の混合溶液（S9 Mix），及び，基質である 7-ethoxy-resorufin（7-ER）を用いた。S9 Mix と 7-ER の混合溶液から生成する RF を対流/蛍光分光電気化学法により測定した。

【結果・考察】まず，RF の電気化学的特性を調査した。サイクリックボルタモグラムからは可逆な酸化・還元応答が得られ，RF の酸化還元電位は-0.28 V であった。RF を DH へ電気化学的に還元させる事で，蛍光強度の減少が得られた。この蛍光強度の変調は可逆であり，一定の値を得るのに約 900 秒を要した。

さらに，S9 Mix と 7-ER を用いた実験から，CYP による酵素反応から生成した RF の蛍光分光電気化学的な応答を得ることができた。応答強度は S9 Mix の添加量に依存した。



図．Resorufinの反応の概要

本法は，従来の薬物代謝酵素活性評価法より簡便な操作で CYP 活性を測定することができる可能性がある。今後は少量の試料で測定可能な回転ディスク電極を用いた方法も検討する。

Development of 7-ethoxyresorufin-*O*-deethylase (EROD) assay with hydrodynamic fluorescence spectroelectrochemical detection

Chihiro Kato, Takuya Okazaki, Takamichi Yamamoto, Kazuto Sazawa, Noriko Hata, 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

E07

酸素還元触媒となる鉄ポルフィリンダイマーの構造保持を狙ったイオン架橋の効果

（金沢大・理工）○木村公、山口孝浩、桑原貴之、高橋光信

1.目的　当研究室では燃料電池酸素極用白金代替触媒として、熱処理 Ba^{2+}－鉄ポルフィリン化合物に注目している。熱処理の効果を確認するため、末端にカルボキシル基を有する鉄ポルフィリン(FeTCPP)を用いて検討を行ったところ、熱処理によって大幅に酸素還元活性が向上することがわかった。一方、鉄ポルフィリンはダイマー構造が酸素還元に重要であると言われているが、本触媒でその証明には至っていない。本研究では、鉄ポルフィリンダイマー構造が溶液環境下でどのように変化するかを追跡するとともに、Ba^{2+}共存下での効果も合わせ、ダイマー構造が酸素還元活性に及ぼす効果を明らかにすることを目的とした。

2.方法　酸性で不溶となる FeTCPP を pH8 の水溶液で調整し、石英ガラス基板に塗布したものを任意の pH 緩衝液に浸漬し、吸収スペクトルを測定した。ダイマーとモノマーそれぞれの吸収は、酸に可溶な末端がスルホ基となる FeTPPS を pH1,8 の溶液で測定し、その参考とした。

3.結果と考察　Fig.1 に溶液の FeTPPS の吸収スペクトルを示す。ポルフィリンの吸収スペクトルの特徴として Soret 帯と Q 帯がある。pH8 においての Q 帯には 2 つの吸収極大がみられるが、pH1 では、530nm 付近に 1 つの吸収極大が現れた。よって、この 530nm 付近の吸収の出現をモノマーとして判断することにした。

Fig2 は FeTCPP 塗布膜を pH1,8 の溶液に浸漬したときの吸収スペクトルである。ポルフィリン環の共役系由来である Soret 帯は pH1 ではブロードしたため、共役系も変化することが予測できる。同じく pH1 において Q 帯では 530nm 付近に吸収が現れたことから、酸性下では FeTCPP は溶解していないものの、モノマーとして存在していると考えた。そこで、酸性下でもダイマー構造を維持することを期待して、Ba^{2+}-FeTCPP でも同様の測定を行った。結果を Fig.3 に示す。Ba^{2+}で架橋した粒子を製膜しても pH1 ではモノマー由来の吸収があらわれた。すなわち酸性下において、熱処理後の酸素還元活性の向上はモノマーからダイマーへの変化を見ている可能性を示唆した。

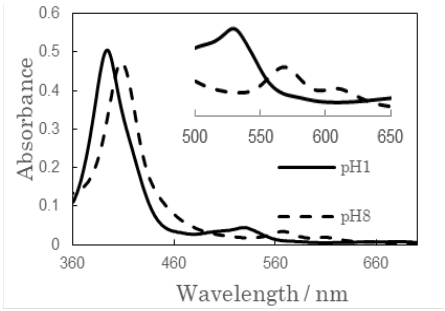


Fig.1 2mM FeTCPP 溶液の pH8 と pH1 での吸光度 / 右上:Q 帯拡大図

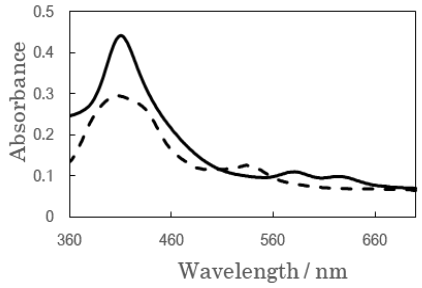


Fig2 FeTCPP を塗布したガラス基板を pH8 の溶液と pH1 の溶液に浸漬したときの吸光度

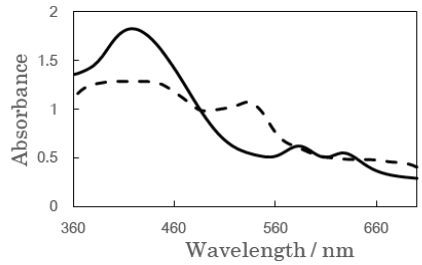


Fig3 Ba^{2+}-FeTCPP を塗布したガラス基板を pH8 の溶液と pH1 の溶液に浸漬したときの吸光度

Effect of ion-crosslinking aimed at retaining the dimer structure of iron porphyrin as an ORR catalyst.

Toru Kimura, Takahiro Yamaguchi, Takayuki Kuwabara, Kohshin Takahashi
College of Science and Engineering, Kanazawa University, Kakuma-machi, Kanazawa 920-1192, Japan
Tel: 076-234-4772, Fax: 076-234-4800, e-mail: t-yamagu@se.kanazawa-u.ac.jp

E08　異なる電解重合条件が及ぼすポリチオフェン膜の酸化還元挙動への影響

（金沢大・理工）○黒川侑摩, 山口孝浩, 本田光典, 桑原貴之, 高橋光信

1. 目的　p.n-両ドープ可能な導電性高分子は蓄電・電気デバイスへの応用が期待されている。本研究室では 3 位にシリル基を介したさまざまな置換基をもつチオフェン誘導体を合成し、その重合を試みてきた。その中で化学重合できなくても電解重合は可能であるものが多くみられた。共に酸化重合であるにもかかわらずその成否が異なることは理解しがたい結果である。そこで本研究ではポリマー主鎖を形成するチオフェンに注目し、サイクル重合・定電位重合のそれぞれから得た重合膜を電気化学的に評価することで電解重合の利点を検討することとした。

2. 方法　10 mM のチオフェンを含む 0.1 M Bu_4NPF_6 ニトロベンゼン溶液中で 50 mV/s のサイクル重合、定電位重合を行い、グラッシーカーボン電極上にポリマーを修飾した。得られた修飾電極の評価は 0.1 M Bu_4NPF_6 を含むアセトニトリル溶液中で行った。また有機溶媒中での基準電極は Ag｜Ag^+系とした。

3. 結果と考察　チオフェンの酸化立ち上がりが 0.9 V 付近にみられるため、重合条件はポリマーの p ドープ脱ドープの繰り返しを加えた-0.5 V から＋1.2 V までのサイクル重合(10 cycles)と、1.2 V の定電位重合(200 s)で行ったものとした。チオフェンモノマーを含んだニトロベンゼン溶液中で得た重合膜のサイクリックボルタモグラムを Fig.1 に示す。モノマー及び対イオンは同一であるにもかかわらず電解重合法によってボルタモグラム波形が異なっていることがわかる。特に定電位重合法で重合したポリマーのボルタモグラム波形はサイクル重合のものより還元ピーク電位が正側にあり、1.0 V 付近での酸化電流は上昇し続けているような波形となった。定電位重合時の設定電位を更に正にすることで、この傾向はより顕著になった。そこで、ニトロベンゼン中でサイクル重合後に 1.2 V の定電位を印加し、再びアセトニトリル中でポリマーの酸化還元応答を測定した。電圧印加時の電気量の経時変化を Table1 に示す。印加時間が長くなるほど電気量は減衰し、電気化学的活性は低下した。また印加後の波形は Fig.1 の定電位重合膜と同様の波形となった。以上より、1.2 V の電位は酸化重合を促進するものの一部が過酸化状態となり、重合膜の活性を低下させることを示唆した。

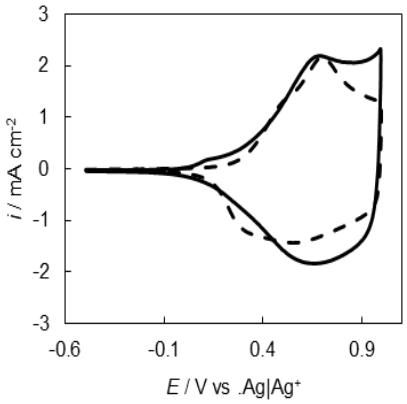


Fig.1　アセトニトリル中でのポリチオフェンのサイクリックボルタモグラム
破線:サイクル重合、実線:定電位重合
電位掃引速度　50 mV/s

Table1　ニトロベンゼン中でサイクル重合膜に電圧印加した時の電気量の経時変化

時間/m	0	5	10	30
電気量/μC	830	552	183	3
減少率/%	0	33	78	99

Redox behavior of polythiophene obtained under different electropolymerization conditions

Yuma Kurokawa, Takahiro Yamaguchi, Mitsunori Honda, Takayuki Kuwabara, Kohshin Takahashi
College of Science and Engineering , Kanazawa University, Kakuma-machi, Kanazawa 920-1192, Japan
Tel: 076-234-4772, Fax: 076-234-4800, e-mail: t-yamagu@se.kanazawa-u.ac.jp

E09

熱処理バリウムイオン架橋鉄ポルフィリンによる過酸化水素の還元反応機構の検討

(金沢大・理工)　○柴山綾乃, 山口孝浩, 桑原貴之, 高橋光信

1.目的　当研究室では、鉄ポルフィリンカルボン酸 FeTCPP に熱処理を施すことにより酸素還元能が向上することが明らかになっている。この電極反応における酸素の還元反応は生成物が水となる 4 電子反応であると考えられるが、RRDE の結果により H_2O_2 の存在が明らかであることから H_2O_2 を経由した逐次的な 2+2 電子反応と想定した。つまり過酸化水素の水への還元反応を速くすることは H_2O_2 の遊離を抑制し全体の反応を効率的に行うことが可能となると考えられる。本研究では H_2O_2 の速やかな還元方法を見出すために FeTCPP 及び Ba^{2+}-FeTCPP の熱処理前後での H_2O_2 の反応挙動を検討することを目的とした。

2.方法　約 pH9 に調製した FeTCPP 溶液を円板 GC 電極上に塗布・風乾し、アルゴン雰囲気下において 550℃・30 分の熱処理を施し、修飾電極とした。窒素飽和 0.2M $HClO_4$ 水溶液中に任意の濃度になるように H_2O_2 を添加し、サイクリックボルタンメトリーを用いて過酸化水素の還元応答をした。

3.結果及び考察　未熱処理 FeTCPP による H_2O_2 の有無でのサイクリックボルタモグラムを Fig.1 に示す。H_2O_2 が存在しない場合には-300mV から 100mV に 1 対の酸化還元波が表れた。これは Fe(Ⅱ)/Fe(Ⅲ)に由来するものである。若干還元波が大きくなっているが、系内に残存した溶存酸素によるものと考えた。0.2mM H_2O_2 溶液中では還元波の立ち上がりが早く、還元ピークは正側にシフトし、電流値は大きくなった。また、Fe(Ⅱ)/Fe(Ⅲ)酸化ピークが消失した。これは FeTCPP の還元を経由して H_2O_2 が還元されているためであると予想できる。Fig.2 には H_2O_2 の濃度変化における還元電流の変化を示す。低濃度領域と高濃度領域で異なる直線性が表れていることがわかる。このことは H_2O_2 の吸着が還元反応の律速となっていることが考えられる。

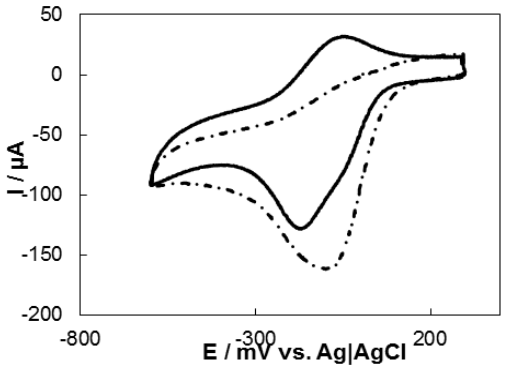


Fig.1 熱処理前における H_2O_2 0mM(——)と H_2O_2 0.2mM(－･－･)のサイクリックボルタモグラム(0.2M $HClO_4$, SR=10mV/s)

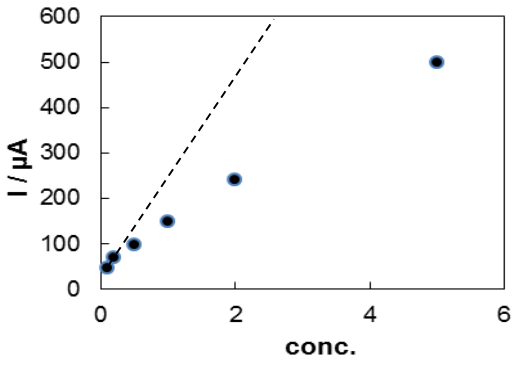


Fig.2 H_2O_2 の濃度に対する還元電流の変化 (SR=10mV/s)

Reduction reaction mechanism of H_2O_2 by heat treated barium ion-crosslinked iron porphyrin

Ayano Shibayama, Takahiro Yamaguchi, Takayuki Kuwabara, Kohshin Takahashi
Collegeof 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

E10 Photoactivity Study of Copper-Bridged Porphyrinatocobalt(II) Thin Film

(Sch.Mat. Sci., JAIST[1]; Chulalongkorn Univ.[2]; Grad. Sch. Eng., Nagoya Univ.[3]; VBL., Nagoya Univ.[4])
○Ni Yuan[1], Nitrathorn Sakvarit[1,2], Mitsuo Hara[3], Shusaku Nagano[4], Yuki Nagao[1]

[Introduction] Porphyrins are heterocyclic organic macromolecules. They are good candidates for many applications. Photoelectrochemical cell is one of the interesting applications for using porphyrin. In this work, a fabrication of multilayer porphyrin coordination polymer thin films has been demonstrated. Photoactivity property and stability of multilayer thin films were investigated.

[Experimental] Alternative layer-by-layer (LbL) assembly was used for controllable coordinated structure of thin film fabrication. ITO-coated glass substrates were modified by 3-aminopropyltrimethoxysilane (APTMS) and dithiooxamide (DTO). The modified substrates were dipped in copper(II)acetate and then rinsed with water. Then, the metal-terminated substrates were immersed into 5,10,15,20-tetrakis(4-carboxyphenyl)porphyrin-Co(II) (Co(II)TCPP) solutions and then washed with the mixture solvent of water and ethanol (1:9,v/v). For these steps, 1MLD (molecular layer deposition) was obtained. The molecular layers were measured by UV-vis spectroscopy. The fabricated films were characterized by XPS and grazing incidence small angle X-ray scattering (GI-SAXS). The stability of films were observed by soaking in $HClO_4$ solution, NaOH solution, and water of pH=7. UV-vis absorption spectra were observed before and after soaking in the solutions.

[Results and Discussion] The fabricated films were characterized by UV-visible spectroscopy for each MLD cycle. Figure 1 shows that Soret band at 436 nm increased with MLD cycle and the absorbance at λ_{max} linearly increased. Structure of copper-bridged porphyrinatocobalt(II) thin film was investigated using GI-SAXS measurement. The results showed $2\theta = 7.58°$ ($d = 1.17$ nm) in the only in-plane direction, which suggested a weekly ordered structure in the in-plane direction. XPS study was performed to check the ratio between bridging copper ion and porphyrin. The ratio was found to be approximately 1:1. This ratio suggests that a part of a carboxylic acid group remains as protonated foam. The stability of multilayer thin films was checked in $HClO_4$, NaOH, and water. Films was unstable in acid and base condition. However, the film showed high stability when dipped in water.

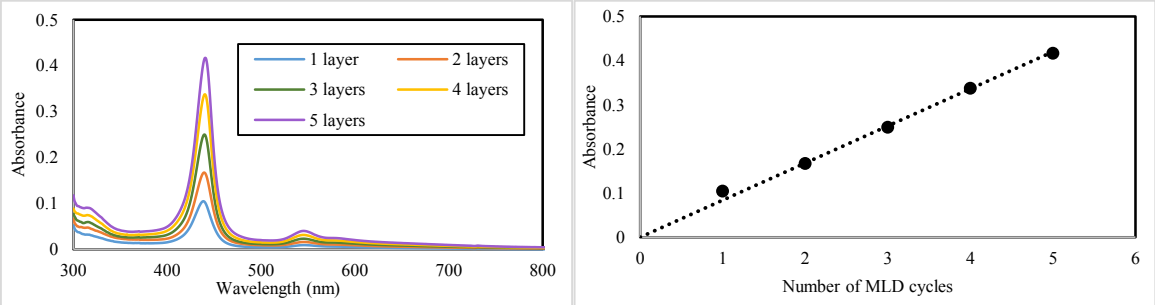


Figure 1. UV-visible absorption spectra of fabricated thin films (left) and Soret band absorbance (λ_{max} plot).

[Keywords] multilayer thin film, porphyrin, photoactivity, stability, layer-by-layer

---

Photoactivity Study of Copper-Bridged Porphyrinatocobalt(II) Thin Film
Ni Yuan[1], Nitrathorn Sakvarit[1,2], Mitsuo Hara[3], Shusaku Nagano[4], Yuki Nagao[1]
School of Material Science, Japan Advanced Institute of Science and Technology (JAIST), Nomi, 923-1211, Japan[1]; Chulalongkorn Univ.[2]; Department of Molecular Design & Engineering Graduate School of Engineering, Nagoya Univ.[3]; Nagoya University Venture Business Laboratory, Nagoya Univ.[4]
Tel: 0761-51-1541, Fax: 0761-51-1149, e-mail: ynagao@jaist.ac.jp

E11　ポリボロシロキサンを負極バインダーとしたリチウムイオン２次電池の検討

北陸先端大院マテリアル　○澤村　維宏・Raman Vedarajan・松見　紀佳

<緒言>

リチウムイオン二次電池はエネルギー密度が高く広範囲に利用されている蓄電池であるが、バインダー材料としては多年にわたり PVdF が使用され、他の部材と比較すると研究は熱を帯びてこなかった。しかし、最近様々な高性能バインダーの研究も脚光をあびつつある。本研究ではバインダー材料に自己修復能を持つポリボロシロキサンを用いることで、ポリマー中のホウ素原子が炭素/バインダーマトリックス内においてリチウムイオンの解離、拡散を促し、電極-電解質界面抵抗を低減することを期待した。

<実験および結果と考察>

合成したポリボロシロキサンと PVdF、グラファイト、アセチレンブラックを *N*-メチル-2-ピロリドン溶媒下で混合、撹拌し混合スラリー溶液を作製した。比較のために構成比を様々に変えた同様の混合スラリー溶液を作製した。それぞれの混合溶液を銅箔上にブレードコート法を用いて製膜し、真空装置内にて 100℃で 12 時間乾燥させグラファイト負極を作製した。作製したグラファイト負極の電気化学測定を行うために Li/電解質/C 型コインセルをアルゴン雰囲気下のグローブボックス内で作製した。

作製したコインセル内における電極の濡れ性、電極/電解質界面抵抗を評価するために交流インピーダンス測定を行い、等価回路パラメータのフィッティングを行った。交流インピーダンス測定の結果を Fig. 1 に示した。次に CV 測定を行い SEI (電荷移動界面)の形成や電気化学的安定性を評価した (Fig. 2)。また、CV 測定後に再び交流インピーダンス測定を行い、内部抵抗の増減を確認した。CV 測定後の交流インピーダンス測定の結果も Fig. 1 に示した。Fig. 1 から CV 測定後に内部抵抗が下がることを確認した。さらに、Fig. 2 から本ポリマーを用いた系では EC の分解が抑制されることが示された。以上の結果からポリボロシロキサンが通常バインダー材料として使用される PVdF よりも有用性が高いことが示された。

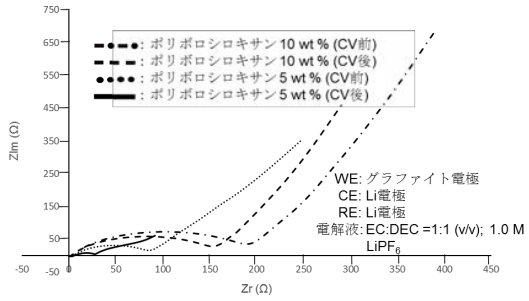


Fig. 1 インピーダンス測定結果

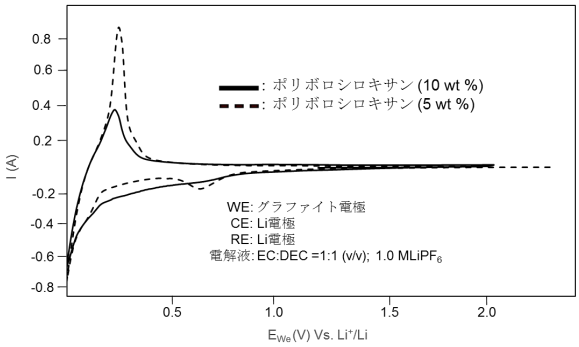


Fig. 2 CV 測定結果

Fabrication of Li ion secondary batteries utilizing poly (borosiloxane) as anode binder.

Yukihiro Sawamura, Raman Vedarajan, Noriyoshi Matsumi (Sch. of Mater. Sci., Japan Advanced Institute of Science and Technology, 1-1 Asahidai, Nomi, Isikawa 923-1292, Japan)
Tel: +81-0761-51-1660, E-mail: matsumi@jaist.ac.jp

E12

$RuO_x/WO_x/TiO_2$ ナノチューブ複合電極材料を用いた光電気化学的水分解

(北陸先端大院マテリアル) ○平田 雄大，Raman Vedarajan，松見 紀佳

<緒言>

水の電気分解を用いた水素製造法は次世代のエネルギー生産方法として注目されているが、水分解に必要な反応開始電圧が高いため、広範な実用化には未だ至っていない。本研究では陽極として作製した TiO_2 ナノチューブ (TNT)上に RuO_x および WO_x を同時に担持させることで効率的な電荷分離を促進させ、より反応開始電圧の低い光触媒電極を開発することを目的とする。以上のような光触媒電極を作製し、光電気化学的水分解用電極としての特性評価を行った。

<実験および結果と考察>

フッ化アンモニウムと蒸留水、エチレングリコール、リンタングステン酸の混合溶液内で白金とチタン電極に超音波照射下にて 2 時間半 50 V の電圧を印加し、300 °C で 2 時間焼成して WO_x/TNT を作製した。次に $RuCl_3$/メタノール溶液を 0.04 wt%で調製し、その溶液中に WO_x/TNT を 12 時間浸漬した後、400 °C・2 時間半焼成して RuO_x/WO_x/TNT を作製した。

合成した各試料の光電気化学的水分解性能を評価するため、インピーダンス測定および LSV 測定を行った。光源はソーラーシミュレーター (100 mW/cm^2 キセノンランプ)を用いて、UV カットフィルターによって可視光のみを試料へ照射した。インピーダンス測定結果から導いた各試料の界面抵抗値を Fig. 1 に示す。TNT 単独試料の界面抵抗値と比べて、WO_x/TNT は約 1/67 となり、RuO_x 担持試料はそれぞれ約 1/500 に低下していることが示された。Fig. 2 に直線走査ボルタンメトリー (LSV)測定結果を示す。LSV スペクトルから、RuO_x を複合した電極において TNT 単独電極と比べて大幅に電流密度が増加していることが示された。また、TNT 単独電極の反応開始電圧 (1.75 V)に対して RuO_x/WO_x/TNT 電極では 1.30 V となった。以上の結果から、金属酸化物の担持により効率的な水分解が行われていることが示唆される。

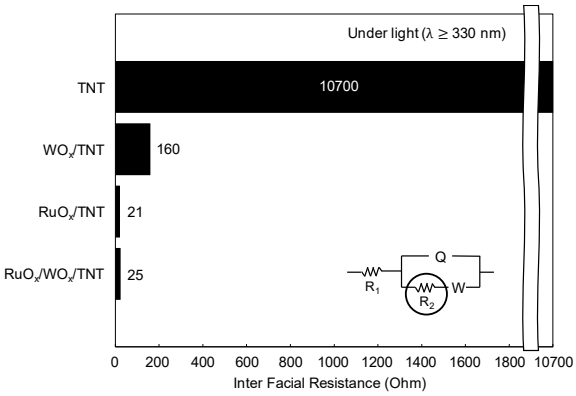


Fig. 1 Interfacial resistance of each sample.

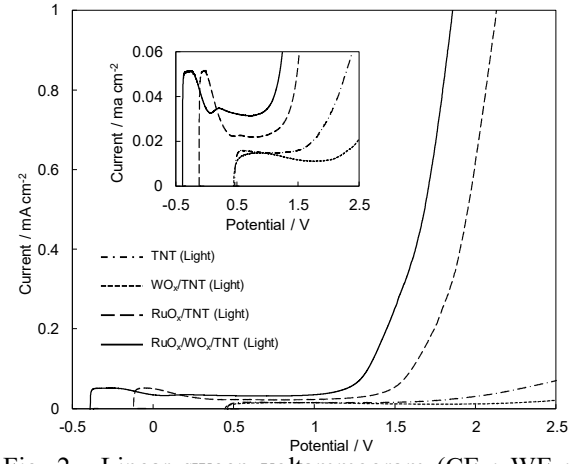


Fig. 2 Linear sweep voltammogram (CE : WE : RE) of each sample.

Studies on Photoelectrochemical Water Splitting Using $RuO_x/WO_x/TiO_2$ Nanotube Composite Electrodes.

Yuta Hirata, Raman Vedarajan, Noriyoshi Matsumi (Sch. of Mater. Sci., Japan Advanced Institute of Science and Technology, 1-1 Asahidai, Nomi, Isikawa 923-1292, Japan)

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

E13

Defined BIAN-based Polymer as Electrocatalyst for Oxygen Reduction Reaction

Sai Gourang Patnaik, Raman Vedarajan and Noriyoshi Matsumi

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

[1]Tel: +81-761-51-1600, Fax: +81-761-51-1665, E-mail: matsumi@jaist.ac.jp

Keywords: BIAN-paraphenylene copolymer, Metal free ORR, Aqueous/ Non aqueous

It is now well known that oxygen reduction reaction (ORR) on N-doped carbon materials is facilitated by the presence of pyridinic and pyrrolic nitrogens[1], with the electrophilic carbon next to heteroatom being the active center. However, the synthetic procedure utilized to achieve such materials is still based on traditional high temperature annealing methods, where one doesn't have any control on the nature and quantity of the active sites. But there have been no reports of active site controlled functional polymer materials which are capable of showing direct ORR catalytic activity. Hence, in this work, we show an imine containing rigid polymer backbone capable of catalyzing ORR and also function as a binder for GO sheets with well-defined active sites.

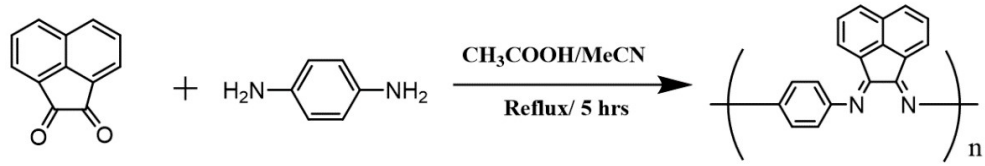


Fig. 1 Synthetic scheme for BIAN-Paraphenylene copolymer

We synthesized BIAN-paraphenylene copolymer (BP) via polycondensation. The polymer obtained was an insoluble powder and characterized by IR and Raman spectroscopy. BIAN-paraphenylene polymer was characterized by ^{1}H NMR, IR, XRD, Raman spectroscopy, DLS, GPC and XPS measurements. DFT studies and Mulliken population analysis were also performed to understand the molecular structure and charge distribution, respectively. The morphology was studied by SEM and TEM and AFM studies. The polymer was studied for ORR activity using RDE (Figure 2) in 0.1M KOH with Hg/HgO reference electrode. The polymer also showed ORR activity in non-aqueous solvent system in presence of Li salts, indicating its plausible application as electrocatalysts for Li air battery. The outcomes of this study demonstrate the successful development of active site controlled polymeric ORR catalysts by synthetically designing defined polymer materials, which possess inherent active sites (pyrrolic and pyridinic nitrogens) for catalyzing oxygen reduction reaction.

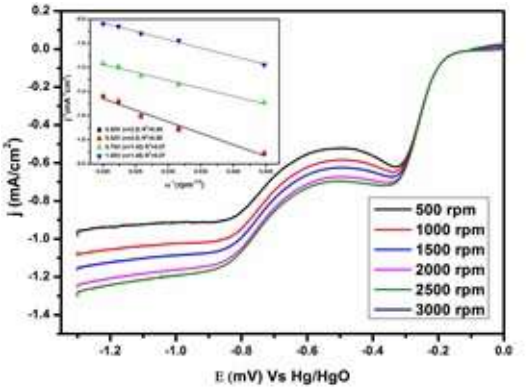


Fig. 2 RDE studies and KL plots showing 2 e⁻ reduction process in 0.1M KOH vs Hg/HgO

References

[1] K. H. Wu, D. W. Wang, D. S. Su, and I. R. Gentle, "A Discussion on the Activity Origin in Metal-Free Nitrogen-Doped Carbons for Oxygen Reduction Reaction and Their Mechanisms," *ChemSusChem*, vol. 8, no. 17, pp. 2772–2788, 2015.

E14

Ultra Fast Electrochemical Decoration of Core Shell Nano Particles over Titania Nano Tubes for Electrocatalytic Applications

Santhosh Bukka, Raman Vedarajan, Noriyoshi Matsumi

(Japan Advanced Institute of Science and Technology (JAIST), 1-1 Asahidai, Nomi, Ishikawa, 923-1292, Japan, TEL: +81-761-51-1600, FAX: +81-761-1665 E-mail: matsumi@jaist.ac.jp)

Key words: Electrochemical reduction, Core shell nano particles, ORR.

Abstract

In polymer electrolyte membrane fuel cells, Pt/C is the most widely used catalyst but it has inherent disadvantages such as high cost (as high catalyst loading is required to catalyse highly sluggish oxygen reduction reaction), corrosion and durability problem (1). Recent research showed that these problems can be solved by utilising the Pt as shell along with relatively abundant metal (gold) (2) and by replacing the carbon with semiconducting metal oxide such as TiO_2 in nano tubes form. There are many protocols for the synthesis of core shell nano particles but all of them are generally tedious, time consuming, involving use of surfactants and thermally driven process. Therefore there is a great demand to deposit core shell metal nano particles in easy, non toxic and sustainable method. Herein we present a simple and clean method for decoration of three different types of core shell nano particles of Pt and Au without using any extraneous reagents by ultra fast electrochemical deposition. In this study highly ordered TNTs synthesized by electrochemical anodization were employed. Electrochemically deposited metal nano particles of high purity, were formed rapidly, and have good adhesion to the TNT. The prescence of metal nano particles on TNTs have been confrmed by TEM and XPS and core shell formation by EDS mapping. Fig 1 shows the EDS mapping images for core shell nano particles. The resultant core shell nano particles decorated over titania nano tubes can be potentially used for electrochemical applications.

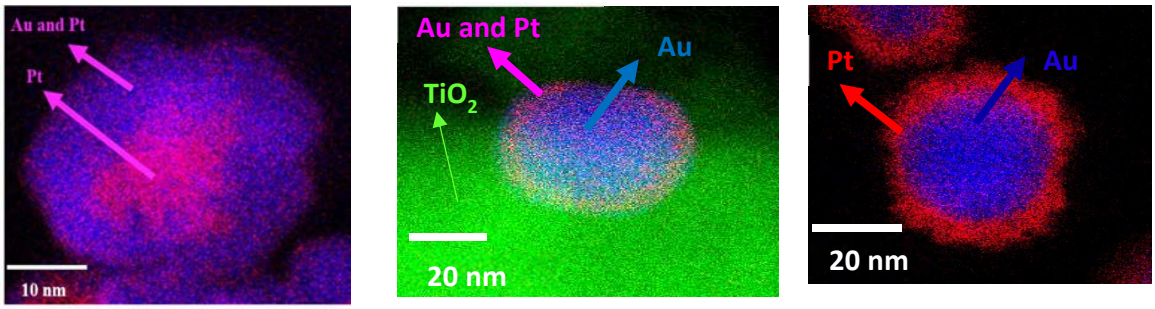


Fig 1: EDS elemental mapping images of left) AuPt@Pt-TNT; middle) PtAu@Au-TNT ; right) Pt@Au-TNT

References:

1) M. Manikandan et al., *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **16**, 8269–8278 (2016).
2) Yu Dai et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 823−829 (2015).

F01　側鎖に光感受性官能基を有するトリアジン配位子の合成

（福井高専・環境システム）○家山仁志，山腰未来，松井栄樹

【諸言】

光に応答性を示す光感受性官能基は、光照射により分子構造、吸光や蛍光特性が変化する特徴を持つ。光感受性官能基を有する化合物の開発は分子スイッチ、液晶ディスプレイや情報記録媒体などへの応用が期待される研究課題であるが、光以外の熱により目的の光反応が完全に進行しない等の予期せぬ応答性を示す場合があり、大きな問題となっている。

そこで、本研究では熱安定性に優れたトリアジン骨格を有する配位子へ光感受性官能基を導入した化合物を合成することで、前述の問題を解決することを目的とする。また、得られた化合物を用いて光化学的な応答性について調査し、光反応による制御を目的として研究を行った。

【実験】

本研究で使用した光感受性官能基は、光照射により構造が変化することで、応答性が発現する。熱安定性に優れたトリアジン骨格を有する配位子に対して、光感受性官能基を導入した化合物の合成を試みた。

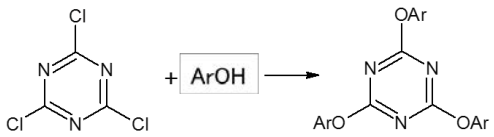


図.1　Cyanuric Chloride の求核置換反応例

本研究で導入した光感受性化合物は、光異性化により発光特性が変化する 4-(Phenylazo)phenol、紫外線吸収剤として用いられ光反応によりケチルラジカルを生成する 4-Hydroxybenzophenone の 2 種類である。図.1 に示すように Cyanuric Chloride の Cl 基を光感受性官能基を持つ求核種(ArOH)で置換し配位子を合成した。得られた生成物の構造解析は ESI-MS および APCI-MS 測定、^{13}C-NMR 測定により行った。

【結果】

4-(Phenylazo)phenol を導入したトリアジン配位子 **Trz1** は、MS 測定、NMR 測定結果から求核置換反応が進行し、三置換体が合成できた(収率 87%)。**Trz1** の $CHCl_3$ 溶液に紫外線を照射し、UV-vis 測定をした結果、cis 体への異性化に伴い 326 nm の吸光度は減少し、445 nm の吸光度は増大した。その溶液を 8 分間放置後 UV-vis 測定した結果、元のスペクトルに戻り、4-(Phenylazo)phenol のアゾ基 cis-trans 異性に由来する特徴的な UV-vis スペクトルを確認できた。また、金属イオンを導入し、金属錯体への光異性化反応について調べた結果、導入した金属イオン（Co^{2+}、Cu^{2+}、Ag^{+}、Mg^{2+}）の種類によって UV-vis スペクトルの挙動が変化した。

一方、4-Hydroxybenzophenone を導入したトリアジン配位子 **Trz2** は三置換体が合成できたが(収率 83%)、ケチルラジカル同士の光によるカップリング反応については確認できなかった。

現在、化学的な還元カップリング反応について検討しており、併せて報告する。

Synthesis of Triazine Ligands with Photosensitive Functional Group in Side Chain

Hitoshi Kayama, Miku Yamakoshi, Eiki Matsui

Advanced Engineering Course of Environment System, National Institute of Technology, Fukui College Geshi, Sabae, Fukui, 916-8507, Japan　Tel/Fax: 0778-62-8323, e-mail:eiki@fukui-nct.ac.jp

F02　金属配位能を有する架橋型フタロシアニンの合成

（福井高専・環境システム）○森田裕貴，八田朱里，松井栄樹

1.　緒言

フタロシアニンは青から緑色を呈する色素であり、中心部分の窒素原子が各種金属と配位結合することで安定な錯体を形成することができる。メソ位の窒素原子と窒素原子を含むヘテロ環により構成される 3 つの窒素原子の孤立電子対を利用することで、フタロシアニン環外に 4 つの金属を配位することができるフタロシアニンの合成を行い、これまでフタロシアニン環の外部への重金属等の金属配位についての検討を行ってきた。本研究ではこれまでの研究成果を基に、外部配位サイトを有するフタロシアニン 2 分子を架橋部分で連結した、架橋型フタロシアニンの合成を目的とした。

2.　実験方法

フタロシアニン 2 量体を合成するために、ピラジン骨格を用いて連結させるためのテトラシアノ体 **1**、またベンゼンを介して連結させるためのテトラシアノ体 **2** の合成を行った。その後、各テトラシアノ体とジシアノ体を用いて閉環反応を行い、**Pc1** および **Pc2** の合成を試みた。

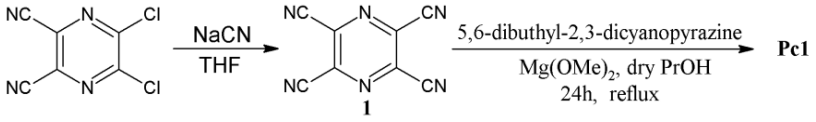


Fig. 1 テトラシアノ体 **1** を用いた **Pc1** の合成経路

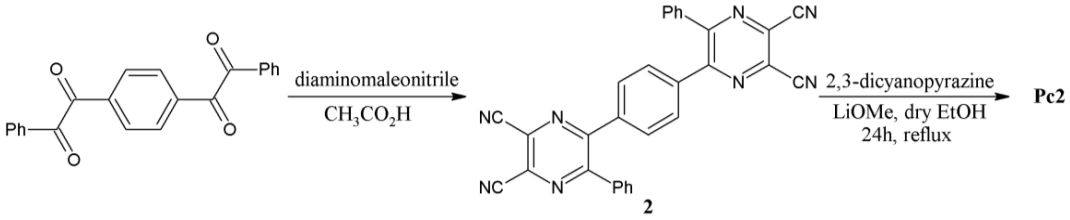


Fig. 2 テトラシアノ体 **2** を用いた **Pc2** の合成経路

3.　結果と考察

^{13}C NMR、APCI-MS 測定の結果から前駆体となるテトラシアノ体 **1** およびテトラシアノ体 **2** の生成を確認した。続いて、テトラシアノ体 **2** とジシアノ体を用いて閉環反応を行ったところ、MALDI-MS 測定結果から架橋型フタロシアニン **Pc2** の H^+付加体および Li^+付加体が確認された。また、テトラシアノ体 **1** とジシアノ体の閉環反応を行ったところ、特徴的な青色の化合物が得られたが、MALDI-MS 測定結果からジシアノ体のみでの閉環反応によるフリーベースフタロシアニンの生成が確認され、現在のところ目的の化合物は確認できていない。現在、テトラシアノ体 **1** とジシアノ体の閉環反応条件を変更してフタロシアニンの合成を検討しているので、併せて発表する。

Synthesis of crosslinked phthalocyanines having metal coordinating ability

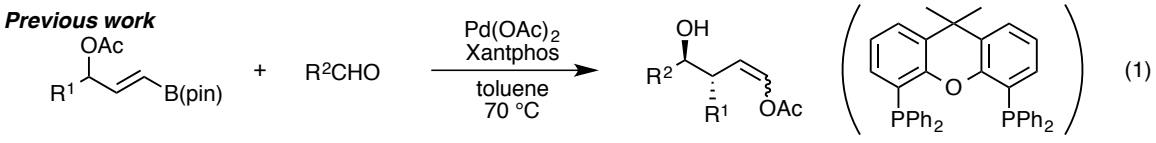
Yuki Morita, Akari Hatta, Eiki Matsui

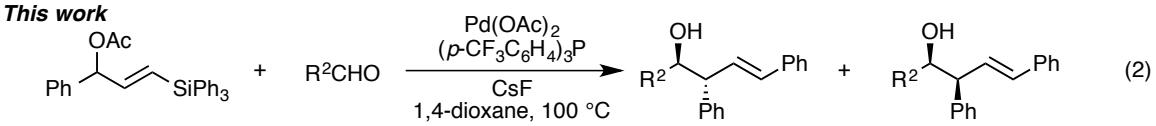
Department of Chemistry and Biology, National Institute of Technology, Fukui College, Geshi, Sabae, Fukui 916-8507, Japan　Tel: 0778-62-8323, e-mail: eiki @fukui-nct.ac.jp

F03　パラジウム触媒を用いたビニルケイ素の異性化およびケイ素上のアルキル基の転位を伴うアリル化反応

（富山大院理工）○杉田　哲，堀野良和，阿部　仁

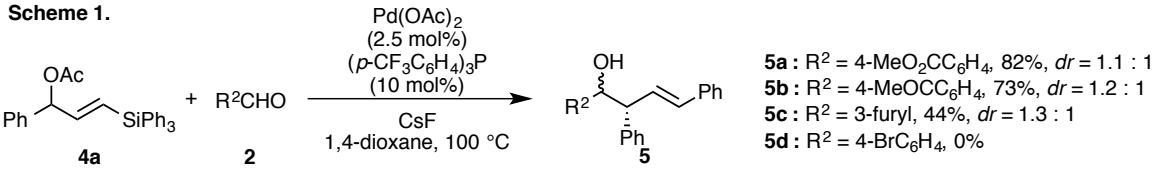
当研究室では、アリルメタロイドによるカルボニル化合物への付加反応に関する研究を行っている。最近、我々はパラジウム触媒存在下、ボリル基が置換したアリルアセテート **1** とアルデヒド **2** の反応を行うと *Z* 体の *anti*-ホモアルドール等価体が得られることを見出した (式 1)[1]。今回、ピナコラトボリル基をトリフェニルシリル基に変えて反応を行ったところ、シリル基上のフェニル基の転位を伴うアリル化反応が進行し、*E* 体のホモアリルアルコール **5** がジアステレオマーの混合物として得られることを見出した(式 2)。



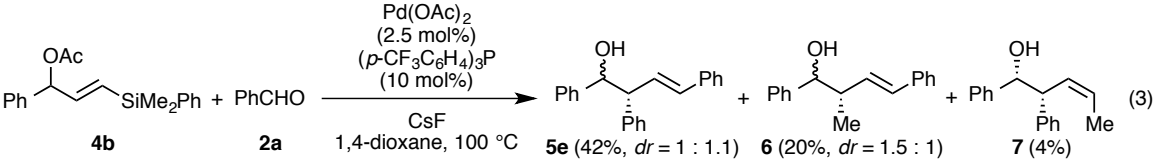


最適化された条件でアルデヒドの検討を行った。芳香族アルデヒドの検討では芳香環上の置換基の電子的な影響によらず、良好な収率で化合物 **5a** ならびに **5b** をそれぞれ与えた（Scheme 1）。一方、3-フルアルデヒドを用いた場合では収率の低下が見られ、4-ブロモベンズアルデヒドを用いた場合には反応が進行しなかった。

Scheme 1.



次にジメチルフェニルシリル基が置換した基質 **4b** を用いて **2a** との反応を行ったところ、フェニル基が転位した化合物 **5e** とメチル基が転位した化合物 **6** ならびに **7** がそれぞれ得られた(式 3)。



1)　Horino, Y.; Sugata, M.; Sugita, T.; Aimono, A.; Abe, H. *Tetrahedron Lett.* **2017**, *22,* 2131.

Pd-Catalyzed Alkene-Isomerization and Rearrangement of γ-Silyl-Substituted Allyl Acetate

Tetsu Sugita, Yoshikazu Horino, Hitoshi Abe

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

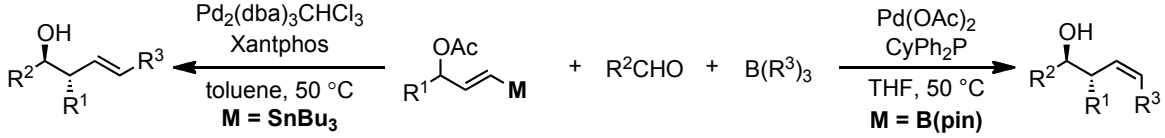
Tel: 076-445-6820, Fax: 076-445-6820, e-mail: horino@eng.u-toyama.ac.jp

F04 パラジウム触媒を用いたγ−ボリル置換アリルベンゾエートとアルデヒド及びアリールスズとの立体選択的三成分連結反応

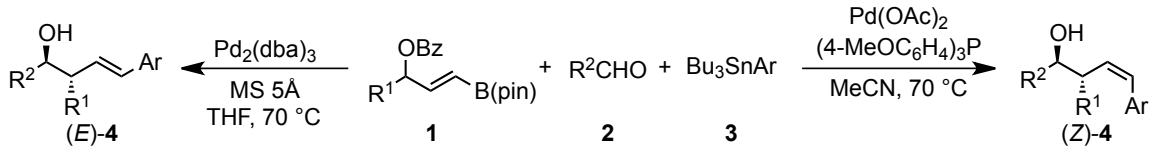
（富山大院理工）○陸浦 至・菅田美樹・堀野良和・阿部 仁

多成分連結反応は, 従来法よりも少ない工程数で目的物が得られることから, グリーンケミストリー指向型の反応であり, 現代有機合成を象徴する有用な反応プロセスと言える。当研究室では以前、パラジウム触媒を用いた三成分連結反応により、*E* 体および *Z* 体の *anti*-ホモアリルアルコール誘導体を立体選択的に合成する手法を報告した（Scheme 1）[1)]。今回、アリールスズを用いて三成分連結反応を検討したところ、基質 **1** から *E* 体および *Z* 体の *anti*-ホモアリルアルコールをそれぞれ良好な立体選択性で与える手法を見出した（Scheme 2）。$Pd_2(dba)_3$ 触媒存在下、THF 溶媒中で基質 **1** とアルデヒド **2** とアリールスズ **3** との反応を行うと、(*E*)-**4** が高い立体選択性で得られた。一方、$Pd(OAc)_2$ 触媒存在下、配位子として$(4\text{-}MeOC_6H_4)_3P$ を用いて MeCN 溶媒中で反応を行うと、 (*Z*)-**4** が中程度から良好な立体選択性で得られた。

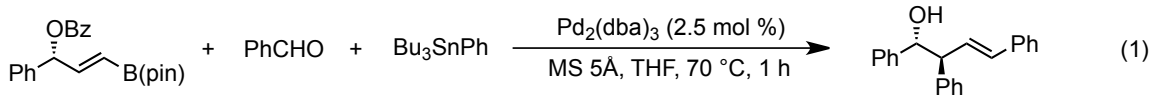
Scheme 1. Previous work

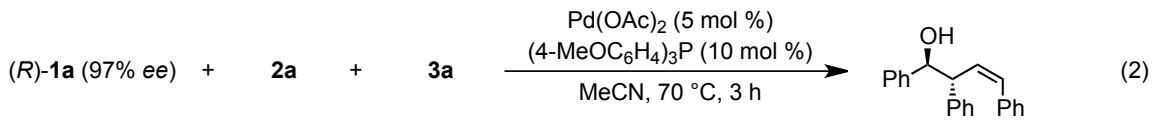


Scheme 2. This work



次に、キラルな基質(*R*)-**1a** を用いて不斉転写に関する検討を行った。*E* 体を与える条件では、(1*R*,2*S*)-**4aaa** が得られ（式 1）、*Z* 体を与える条件では(1*S*,2*R*)-**4aaa** が得られた（式 2）。すなわち、*E* 体を与える条件と *Z* 体を与える条件とでは生成物の絶対配置が異なることが分かった。





1）a) Horino, Y.; Aimono, A.; Abe, H. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 2824, b) Horino, Y.; Sugata, M.; Abe, H. *Adv. Synth. Catal*. **2016**, *358*, 1023.

Controllable Stereoselective Synthesis of (*Z*)- and (*E*)-Homoallylic Alcohols Using a Palladium-Catalyzed Three-Component Reaction

Itaru Mutsuura, Miki Sugata, Yoshikazu Horino, and Hitoshi Abe
Graduate School of Science and Engineering, University of Toyama, Toyama 930-8555, Japan
Tel: 076-445-6820, Fax: 076-445-6820, e-mail: horino@eng.u-toyama.ac.jp

F05　　酢酸メチルを用いたジャトロファバイオディーゼルの合成

（金沢工業大学）○寺脇朋輝、土佐光司

[緒言]

BDF 合成は、油脂とメタノールによる反応が一般的であり、反応の副生成物としてグリセリンを生成する。このグリセリンは、温度が低下した際に凝固してしまうため、BDF から取り除く必要がある。そこで、油脂と酢酸メチルを反応させることで、グリセリンを副生させない BDF 合成が提案されている。本研究では、ジャトロファ油と酢酸メチルのエステル交換反応による生成物中の脂肪酸メチルエステル（FAME）濃度やホルボールエステル(PEs)濃度の変化について検討する。

[実験方法]

脱ガム、脱酸処理をしたジャトロファ油と酢酸メチルを CH_3OK 触媒で反応させた。反応条件は、反応温度 50 ℃、酢酸メチル/油のモル比=50、触媒/油のモル比=0.2 に設定した。反応後、リン酸を加え、遠心分離機で触媒を除去した。その後、ロータリーエバポレーターで酢酸メチルを除去した。反応生成物を高速液体クロマトグラフィーで分析し、FAME 濃度と PEs 濃度を求めた。

[実験結果]

図 1 に各反応時間における生成物中 FAME 濃度を示す。図 2 と図 3 に脱酸油と生成物の PEs のクロマトグラムを示す。FAME 濃度は、反応時間 60 分で、2.7%得られた。また、反応に使用した脱酸油には、約 1.2 mg の PEs が含まれている。しかし、今回の生成物では、PEs のピークが検出されなかった。

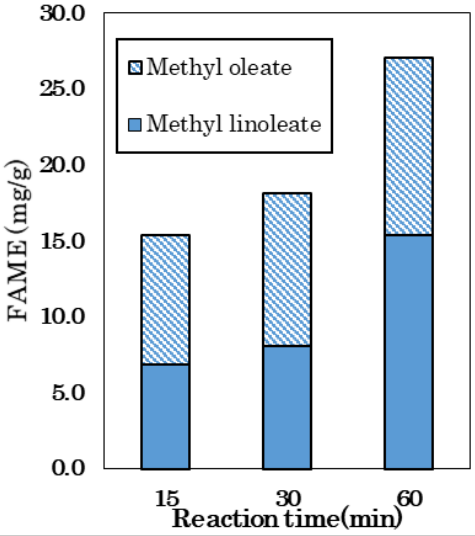


図 1　各反応時間の FAME 濃度

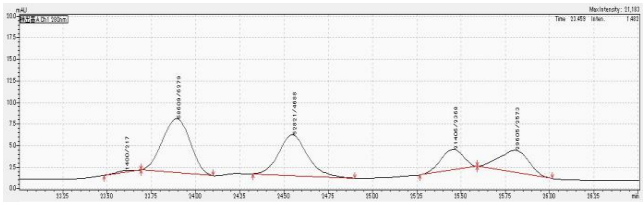


図 2　脱酸油 PEs のクロマトグラム

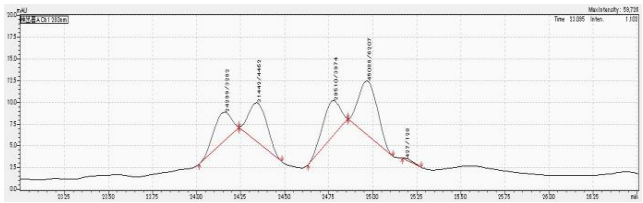


図 3　30 分生成物 PEs のクロマトグラム

Production of Jatropha Biodiesel Fuel with methyl acetate

Tomoki Terawaki, Koji Tosa

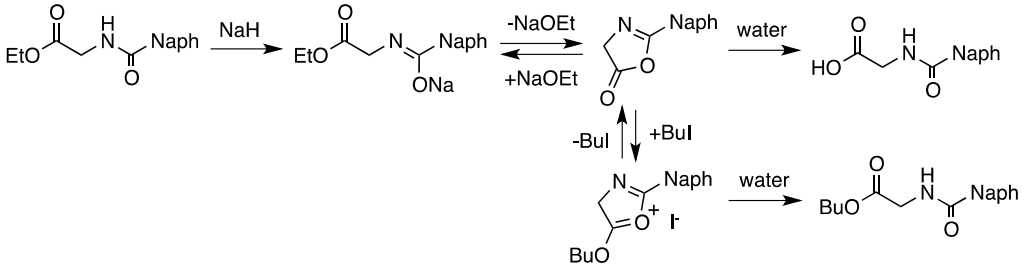
Department of Applied Chemistry, Kanazawa Institute of Technology, Ishikawa 921-8501, Japan

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

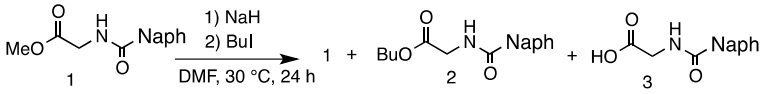
F06　NaH とヨードブタンで処理した *N*-保護グリシンメチルエステルのエステル交換反応

（富山高専[1]，東工大生命理工[2]，富山県大工[3]，名大物国セ[4]）
後藤道理[1]，○村上美紀[1]，田邊真悟[2]，川崎正志[3]，尾山公一[4]

【背景および目的】新規な抗炎症性化合物の開発研究の過程で、*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アルキル基を導入すべく NaH で処理後、BuI を作用させた。その結果得られたものはエステル交換体である *N*-ナフトイルグリシンブチルエステル(41%)、出発物質であるエチルエステル、エステル部が加水分解された *N*-ナフトイルグリシン(～10%)および数種類の構造不明物質(数%)であった。求電子試剤である BuI を作用させてエステル交換が起こるこの本反応はこれまでに知られていない事から、その反応メカニズムを下記のように推測した。そこで、このメカニズムの正否の検証とエステル交換生成物の収率向上のための条件検討を行う事にした。



【実験と結果】反応基質は *N*-ナフトイルグリシンメチルエステル(1)とした。1(1 mmol)を DMF(10 mL)に溶解させ NaH(1.2 mmol)を添加し 30 ℃で３時間撹拌した。続いて BuI(1.2–10 mmol)を加え 30 ℃で 24 時間反応後、5%HCl(5 mL)で反応を停止させた。常法処理の後、シリカゲルを用いて分離操作を行った。その結果を表にまとめた。



entry	BuI (mmol)	1 (%)	2 (%)	3 (%)
1	1.2	29	44	8
2	6	34	37	3
3	10	31	46	5

BuI の添加量を増加させてもブチルエステル体(2)の収率が大きくは変化しなかった事から、本反応系中では更に複雑な平衡が成立していると考えられる。

Transesterification of *N*-Protected Glycine Methyl Ester by Treating with NaH and Iodobutane

Michimasa Goto[1], Miki Murakami[1], Masato Tanabe[2], Masashi Kawasaki[3], Kin-ichi Oyama[4]

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

[2]School of Bioscience and Biotechnology, Tokyo Institute of Technology

[3]Faculty of Engineering, Toyama Prefectural University

[4]Chemical Instrument Facility, Research Center for Materials Science, Nagoya University

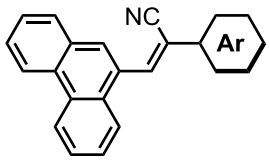
Tel: 076-493-5459, Fax: 076-493-5459, e-mail: goto@nc-toyama.ac.jp

F07

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・光物性

（福井工大院工[1]・福井工大基盤教育[2]）○田中大智[1]・蔵田浩之[2]

高効率な発光性有機化合物の設計指針の一つとして，アントラセンやピレンなどの縮環芳香族化合物の利用が挙げられる。当研究室では固体状態で発光する有機分子の開発を行っており，これまでシアノスチルベン骨格にナフタレンやアントラセンを組み込んだ化合物群の研究を行い，それらが比較的強い固体発光性を有することを明らかにしてきた。フェナントレンはアントラセンの異性体であるが，電子構造ならびに立体障害の程度がアントラセンとは異なり，それらが固体発光性や結晶構造にどのような影響を及ぼすのかに興味が持たれる。今回，フェナントレンと様々なアリール基との組み合わせからなるシアノスチルベン誘導体 **1–5** を合成し，その構造，固体発光特性を調べたので報告する。



Ar = Ph (**1**), 4-MeOPh (**2**), 4-BrPh (**3**), 1-Naph (**4**), 2-Naph (**5**)

化合物 **1–5** は 9-フェナントレンアルデヒドと各種アリールアセトニトリルとの脱水縮合反応により合成した。いずれも淡黄色の結晶で, 365 nm の光照射により青白色の固体発光を示した。ジクロロメタン中の吸収スペクトルにおける最長極大吸収にはアリール基による差異はほとんど見られなかったが，固体発光スペクトルにおいては，1-ナフチル体 **4** に顕著な短波長シフトが観測された。**4** については結晶構造が明らかにでき，図 1 に示すように結晶状態でナフタレン環とフェナントレン環が大きくねじれていることがわかった。**4** の発光における短波長シフトはこのねじれによるものと推察される。また，**1** における固体発光量子収率は 0.6%であった。

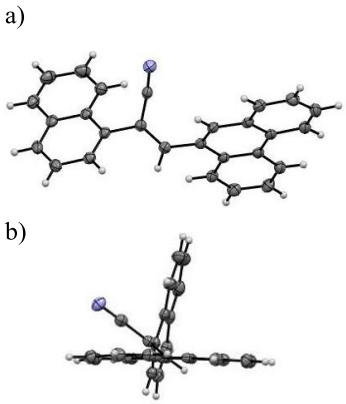
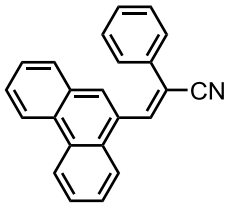


Fig. 1. X-ray structure of **4**; a) top-view; b) side-view.

溶液状態での紫外光照射による *E–Z* 異性化反応を用いて，**1** の異性体 **6** を単離することができた。**6** に 365 nm の光照射を行ったところ，固体発光は見られず，結晶が赤色に変色した。この赤色は照射を止めると速やかに退色して無色結晶に戻り，固体フォトクロミズムであることがわかった。この現象は **6** において 6π 環化反応が起きていると考えられ, TD-DFT 計算による環化体の吸収予測も赤色体の生成を支持している。



6

Synthesis, Structure, and Photophysical Properties of Cyanostilbene Derivatives Containing Phenanthrene Skeleton

Daichi Tanaka[a], Hiroyuki Kurata[b]

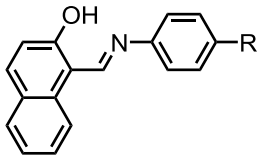
[a]Graduate School of Engineering, Fukui University of Technology, [b]Organization for Fundamental Education, Fukui University of Technology, Gakuen 3-6-1, Fukui 911-8505, Japan

Tel: 0776-29-2417, e-mail:kurata@fukui-ut.ac.jp

F08 ベンゾ縮環サリチリデンアニリン誘導体の特異な固体発光性

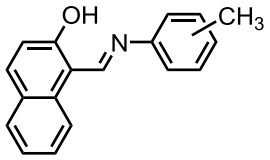
（福井工大院工[1]・福井工大基盤教育[2]）○竹内義裕[1]・蔵田浩之[2]

ベンゾ縮環サリチリデンアニリン誘導体 1 が固体発光性を示すことは 50 年以上前に報告されているが[(1)]，それ以降，**1** の固体発光性に関する研究は少ない。当研究室では「ベンゾ縮環サリチリデンアニリン構造」を発光性有機固体の基本骨格と位置づけ，各種誘導体を合成しその構造と物性に関する研究を行っている。今回，ベンゾ縮環サリチリデンアニリン誘導体 **1a-d** および **2a-c** の合成および構造，固体発光性に関して報告する。



1

a: R = H, b: R = OMe, c: R = Br, d: R = NO_2



2

a: *o*-CH_3, b: *m*-CH_3, c: *p*-CH_3

合成はいずれも 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行うことができた。固体発光性について調べたところ，**1a** において結晶化溶媒の違いよって固体発光性が大きく異なること現象が見出された。図 1 に示すように，MeOH および 2-PrOH から得られた結晶は強く発光し，CH_2Cl_2, AcOEt, CH_3CN から結晶化したものは発光しなかった。また，EtOH, 1-PrOH から得た結晶には光るものと光らないものが混在した。結晶の NMR スペクトルよりいずれにおいても溶媒分子が包接されていないことを確認しており，結晶多形による固体発光性の変化であると推測している。MeOH からの結晶については X 線結晶構造解析により結晶構造を明らかにしており，現在，CH_2Cl_2, AcOEt, CH_3CN からの単結晶育成を検討中である。

Fig. 1. 化合物 **1a** を各種溶媒から濃縮乾固後，365 nm の光を照射したときの発光の様子

上記の現象は **1a** のみに観測され，**1b-d** には見られない。そこでベンゼン環上の置換位置の違いによる固体発光特性の影響を調べるため，3 種のメチル置換体 **2a-c** を合成し，結晶化溶媒の違いによる固体発光性の変化を調べた。その結果，メタ体 **2b** およびパラ体 **2c** はいずれの溶媒から結晶化しても固体発光が見られたが，オルト体 **2a** は CH_2Cl_2 から得た結晶のみが発光することがわかった。現在その詳細を調べている。

(1) 松下秀鶴 日本化学雑誌, **1963**, *84*, 378−384.

Specific Solid-state Photoluminescence of Benzoannelated Salicylideneaniline Derivatives

Yoshihiro Takeuchi[a], Hiroyuki Kurata[b]

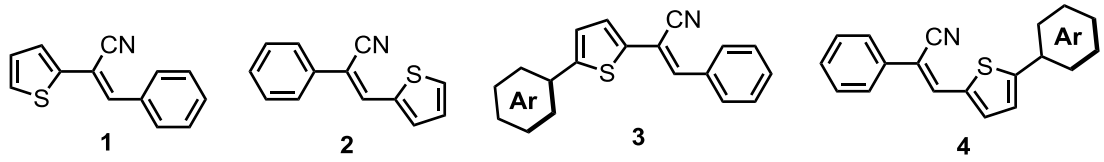
[a]Graduate School of Engineering, Fukui University of Technology, [b]Organization for Fundamental Education, Fukui University of Technology, Gakuen 3-6-1, Fukui 911-8505, Japan

Tel: 0776-29-2417, e-mail:kurata@fukui-ut.ac.jp

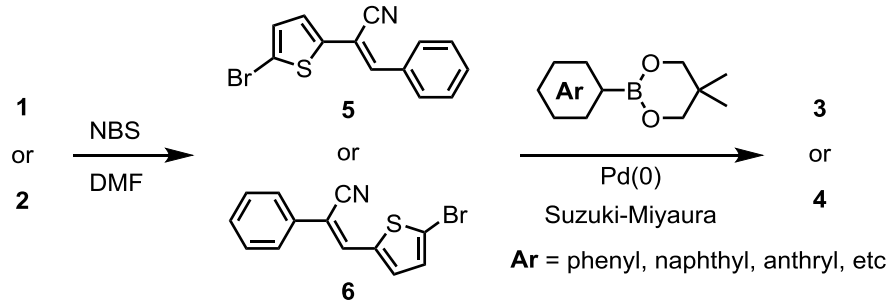
F09 π拡張シアノスチルベン誘導体の合成と物性

（福井工大院工[1]・福井工大基盤教育[2]）○野坂友滋[1]・蔵田浩之[2]

シアノスチルベン類は2002年にParkらによって凝集誘起発光（AIE）特性が報告されて以来[(1)]，固体発光性を示す有機化合物の基本骨格として，テトラフェニルエチレンと共に数多くの研究例が知られている[(2)]。しかしながら，有機分子の固体発光における基本命題である分子構造・結晶構造と発光性との相関に関しては未だ十分な知見が得られているとは言い難く，基本的な構造を持ちながら未知化合物であったり，固体発光性が調べられていない化合物も少なくない。最近，当研究室において2種のチオフェン置換シアノスチルベン誘導体 **1**，**2** に関して，**1** は固体発光性を示すが，**2** は全く光らないことを見出した。このことは分子構造のわずかな違いが固体発光性に大きな影響を与えることを示しており，今回，**1**, **2** を核として，π拡張したシアノスチルベン誘導体を **3**, **4** を系統的に合成し，その固体発光性を詳細に調べることで，発光性有機固体における分子構造と発光性の相関に対する知見を得ることとした。



化合物 **1**, **2** に対してDMF中NBSを作用させて **5**, **6** とし，**5**, **6** に各種アリールボロン酸エステルを鈴木ー宮浦カップリングさせることで各種π置換誘導体 **3**, **4** を得た。**3**, **4** はいずれも固体発光性を示し，π拡張の効果により黄色から橙色の発光が観測される。本発表では得られた化合物の吸収・発光特性の詳細について報告する予定である。



Scheme 1

(1) B.-K. An, S.-K. Kwon, S.-D. Jung, S. Y. Park, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14410−14415.

(2) L. Zhu, Y. Zhao, *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 1059−1065.

Synthesis and Properties of π-Extended Cyanostilbene Derivatives

Yuji Nozaka[a], Hiroyuki Kurata[b]

[a]Graduate School of Engineering, Fukui University of Technology, [b]Organization for Fundamental Education, Fukui University of Technology, Gakuen 3-6-1, Fukui 911-8505, Japan

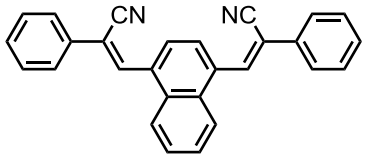
Tel: 0776-29-2417, e-mail:kurata@fukui-ut.ac.jp

F10

ナフタレン架橋ビス(シアノスチルベン)誘導体の合成と特異な固体発光性

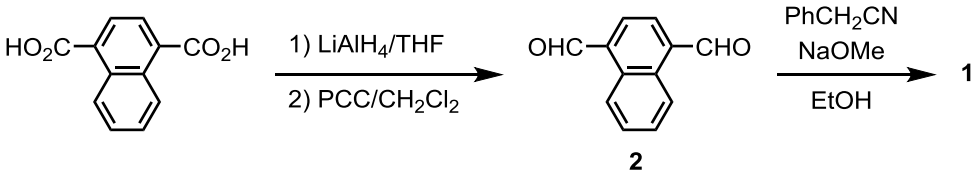
(福井工大工[1]・福井工大基盤教育[2]) ○小川拓朗[1], 蔵田浩之[2]

近年，凝集誘起発光（AIE）に基づく発光性有機固体が有機ルミネッセンス化学の領域において注目を集めている。AIE を示す有機化合物としてシアノスチルベン類がよく知られており，当研究室では縮環芳香環をシアノスチルベン構造に組み込んだ誘導体を合成し，その構造，物性を調べることで，縮環π電子系が固体発光性に与える影響について研究している。今回，ナフタレンの 1,4-位にシアノスチルベン構造を導入した化合物 **1** を合成し，その固体発光性を調べた。意外にも **1** は未知化合物である。



1

化合物 **1** の合成経路を Scheme 1 に示す。ナフタレン-1,4-ジカルボン酸を出発物質とし，$LiAlH_4$ を用いた還元，それに続く PCC 酸化によりジアルデヒド **2** を淡黄色結晶として得た。**2** に対してフェニルアセトニトリルを脱水縮合させることより化合物 **1** を得た。



Scheme 1

化合物 **1** は淡黄色結晶として得られたが，その固体発光性は結晶化溶媒の違いによって異なることがわかった。すなわち，ジクロロメタンーヘキサンから得られた結晶（結晶 A）は黄色に発光し，酢酸エチルーヘキサンから得られた結晶（結晶 B）は黄緑色に発光した。それぞれの固体発光スペクトルは明確に異なり，異なる発光種に基づいていることがわかる（図 1)。また，結晶 A を加熱すると直ちに結晶 B へと変化し，結晶 B にジクロロメタン蒸気を暴露させると結晶 A へ戻ることもわかった。この結果から，結晶 A がジクロロメタン分子を包接しており，ジクロロメタン分子の脱着により発光色が変化することが推察される。さらに，結晶 A にはメカノクロミズムも観測され，現在その詳細を調べている。

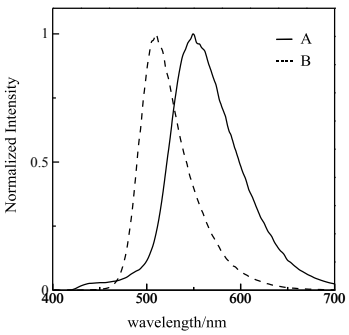


Fig. 1. 結晶 A と結晶 B の固体発光スペクトル

Synthesis and Solid-state Photoluminescence of Naphthalene-bridged Bis(cyanostilbene) Derivatives

Takuro Ogawa[a], Hiroyuki Kurata[b]

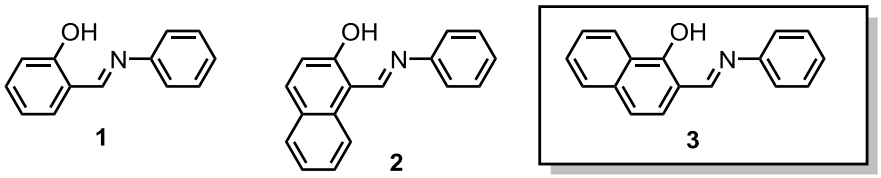
[a]Faculty of Engineering, Fukui University of Technology, [b]Organization for Fundamental Education, Fukui University of Technology, Gakuen 3-6-1, Fukui 911-8505, Japan

Tel: 0776-29-2417, e-mail:kurata@fukui-ut.ac.jp

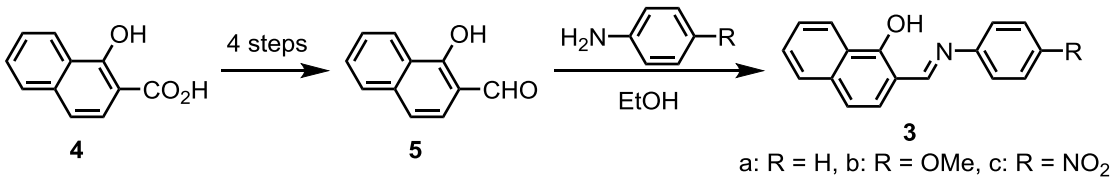
F11　2-フェニルイミノメチルナフタレン-1-オール誘導体の合成と物性

（福井工大工[1]・福井工大基盤教育[2]）○田中　大[1]，蔵田浩之[2]

サリチリデンアニリン **1** は紫外光照射によりケトーエノール互変異性に基づくフォトクロミズムを示すが，そのベンゾ縮環体 **2** はフォトクロミズムを示さず固体発光が観察される。これは **2** において光励起後の励起状態分子内プロトン移動（ESIPT）で生じた *cis*-keto 体の *trans*-keto 体への異性化が抑えられていることを示唆している。また，ESIPT によりその発光にはストークスシフトの拡大がみられることから，当研究室ではベンゾ縮環サリチリデンアニリン構造が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と考え，これまで **2** の骨格を有する様々な誘導体を合成し，その固体発光性について研究してきた。今回，**2** の異性体である **3** に着目し，その合成を行った。ベンゾ縮環構造の違いに基づく固体発光性の変化に興味が持たれる。



化合物 **3** の合成スキームを Scheme 1 に示す。1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸 **4** から 4 段階で合成したアルデヒド **5** に対して，エタノール中アニリンを反応させて **3a** を収率 95%で得た。同様にして，*p*-アニシジンから **3b** を，*p*-ニトロアニリンから **3c** を合成した。



Scheme 1

化合物 **3a** および **3b** は橙色結晶，**3c** は赤色結晶として得られた。いずれも溶液状態では正のソルバトクロミズムを示した。各結晶に 365 nm の光照射を行うと，**3a** および **3b** は黄色の固体発光を示したが，**3c** には発光は見られなかった。さらに **3a** は結晶をスパチュラでこすると発光強度が増大し，いわゆるメカノクロミズムを示した。本発表ではこれら発光特性について，2 との比較を行いながら詳細を発表する予定である。

Synthesis and Properties of 2-(Phenyliminomethyl)naphthalene-1-ol Derivatives

Hiroshi Tanaka[a], Hiroyuki Kurata[b]

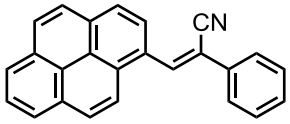
[a]Faculty of Engineering, Fukui University of Technology, [b]Organization for Fundamental Education, Fukui University of Technology, Gakuen 3-6-1, Fukui 911-8505, Japan

Tel: 0776-29-2417, e-mail:kurata@fukui-ut.ac.jp

F12 ピレン置換シアノスチルベン誘導体の合成と物性

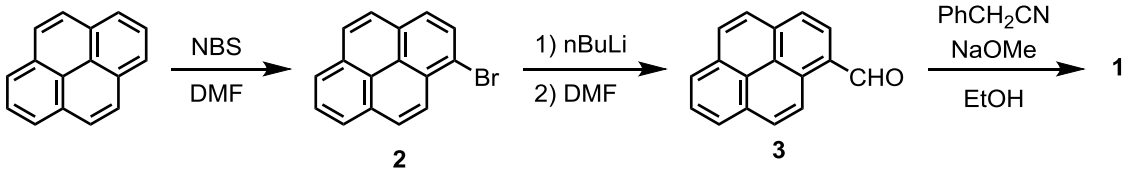
（福井工大工[1]・福井工大基盤教育[2]）○守山和希[1]，蔵田浩之[2]

近年，固体状態で発光する有機分子が有機 EL やバイオセンサーなど，有機ルミネッセンス化学の応用分野において注目が集まっている。固体状態で発光する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，多くの研究例がある(1)。しかしながらナフタレンやアントラセンなど，縮環芳香環を有する系についての固体発光性に関する研究は意外に少なく，当研究室ではそのような縮環芳香環を有するシアノスチルベン誘導体について系統的に合成し，その固体発光性について研究している(2)。今回，シアノスチルベン構造にピレンを組み込んだ化合物 **1** を設計し，その合成および固体発光性を調べることを研究目的とした。ピレンは発光性有機分子としてその光化学的性質はよく知られているだけに，シアノスチルベン構造を組み合わせた際にどのような挙動を示すのかに興味が持たれる。



1

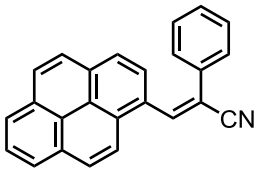
化合物 **1** の合成スキームを Scheme 1 に示す。ピレンを出発物質として NBS によりブロモピレン **2** としたのち，nBuLi−DMF により 1-ピレンアルデヒド **3** を合成した。**3** に対してフェニルアセトニトリルを脱水縮合させることにより，**1** を黄色結晶として収率 85%で得た。



2 **3**

Scheme 1

化合物 **1** は *Z* 体と *E* 体 (**4**) の混合物として得られた。両者の分離はカラムクロマトグラフィーによって行えるが，現在のところ Z 体である **1** のみが単離できている。**1** の結晶は 365 nm の光照射により比較的強い黄色発光を示すが，溶液状態の **1** も発光性を示し，現在スペクトル測定により，固体および溶液における **1** の発光特性の詳細を調べている。



4

(1) B.-K. An, J. Gierschner, S. Y. Park *Acc*. *Chem*. *Res*. **2012**, *45*, 544−554.

(2) 十河康平，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-22，加藤祐希，蔵田浩之平成 28 年度北陸地区講演会と研究発表会要旨集 F-22

Synthesis and Properties of Pyrene-substituted Cyanostilbene Derivatives

Kazuki Moriyama[a], Hiroyuki Kurata[b]

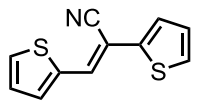
[a]Faculty of Engineering, Fukui University of Technology, [b]Organization for Fundamental Education, Fukui University of Technology, Gakuen 3-6-1, Fukui 911-8505, Japan

Tel: 0776-29-2417, e-mail:kurata@fukui-ut.ac.jp

F13 フローマイクロリアクターを用いた含チオフェン共役系分子の選択的なモノブロモ化反応

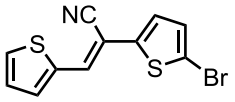
（福井工大工[1]・福井工大基盤教育[2]）○船見悠斗[1]・蔵田浩之[2]

チオフェン環を含む共役系分子は，対応するベンゼン系分子と比べて平面性が高いことに加え，チオフェン環の 2 位（または 5 位）を足掛かりとした官能化が容易に行えることから，機能性共役系分子のビルディングブロックとして重要な役割を果たしている。チオフェン環における最も基本的な官能化反応はブロモ化反応であり，臭素または *N*-ブロモスクシンイミド（NBS）によって容易に行うことができるが，分子内に複数のチオフェン環を持つ化合物において，1 つのチオフェン環のみを選択的にブロモ化することは意外と難しい。当研究室ではこの問題を解決するための手法としてフローマイクロリアクターに着目し，含チオフェン系共役分子の選択的なブロモ化反応について検討している(1)。その結果，従来のフラスコ反応では制御の難しかった 2,2'-ビチオフェンのモノブロモ化体を高選択的に得る方法を見出した(2)。



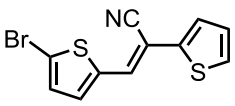
1

今回，新たな対象化合物として，2,3-ジ(2-チエニル)アクリロニトリル **1** を選んだ。化合物 **1** は近年注目されている発光性有機固体の基本骨格であり，2 つのチオフェン環をそれぞれ選択的に官能化できればビルディングブロックとしての有用性が高まる。そこで **1** に対してフローマイクロリアクターによるブロモ化反応を検討した。



2

化合物 **1** は 2-チオフェンアルデヒドと 2-チエニルアセトニトリルとの脱水縮合反応により合成した。生成物が **2** であるか **3** であるかは別途合成したそれぞれの NMR スペクトルと，反応混合物のスペクトルを比較して行った。フロー反応は，濃度 1.0 M に調製した **1** および NBS の溶液を，室温遮光下，流速および NBS の当量を変えて行った。



3

まず，2,2'-ビチオフェンの結果を参考に流速 5.0 mL/h（NBS; 1 当量）で行ったところ，**2** が選択的に得られたもののその収率は 39%と低く，残りは原料回収であった。そこで流速を 1.0 mL/h にしたところ，**2** の収率が 40%となり，さらに 0.5 mL/h にすると **2** の収率は 60%となり，もう一方のブロモ体 **3** の生成は見られなかった。そこで NBS の当量を 1.2 当量としたところ **2** の収率は 75%に向上した。本発表では反応条件のさらなる検討結果とともに，フラスコ反応との比較についても報告する。

(1) 市川幸歩, 鷲見篤徳, 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, 佐藤友希，定塚尚子，三田村澪樹，蔵田浩之　平成 28 年度北陸地区講演会と研究発表会要旨集 F-25.

(2) 蔵田浩之　福井工業大学研究紀要，**2017**, *47*, 129−136.

Selective Mono-bromination of π-Conjugated Molecules Containing Thiophene by Flow-microreactor

Yuto Funami[a], Hiroyuki Kurata[b]

[a]Faculty of Engineering, Fukui University of Technology, [b]Organization for Fundamental Education, Fukui University of Technology, Gakuen 3-6-1, Fukui 911-8505, Japan

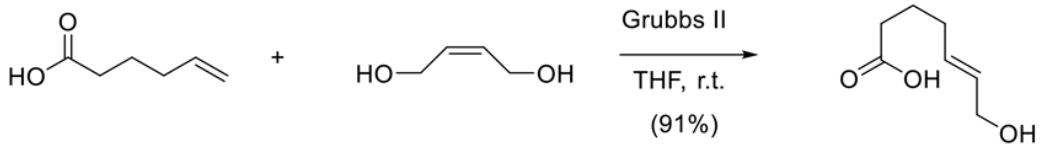
Tel: 0776-29-2417, e-mail:kurata@fukui-ut.ac.jp

F14　Pd(Ⅱ)触媒によるラクトン化反応と天然物合成への応用

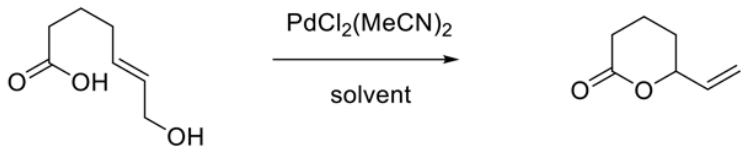
（富山大院理工）○横山　初、竹島佐和子、池田衛史、粟津悠利、
湯島安梨紗、宮澤眞宏、平井美朗

古来より、マクロライドに代表される天然有機化合物には、ラクトン環を有する天然物が多く存在する。その合成では従来から、鎖状の立体制御を用いて不斉中心をすべて構築してから、最後にラクトン化して天然物を合成する手法が用いられている。当研究室では、以前から Pd(II)触媒を用いたアルカロイド、テルペノイドなどの合成を行ってきた。今回は我々は Pd(II)触媒を用いたラクトン化反応を検討したのでここに報告する。

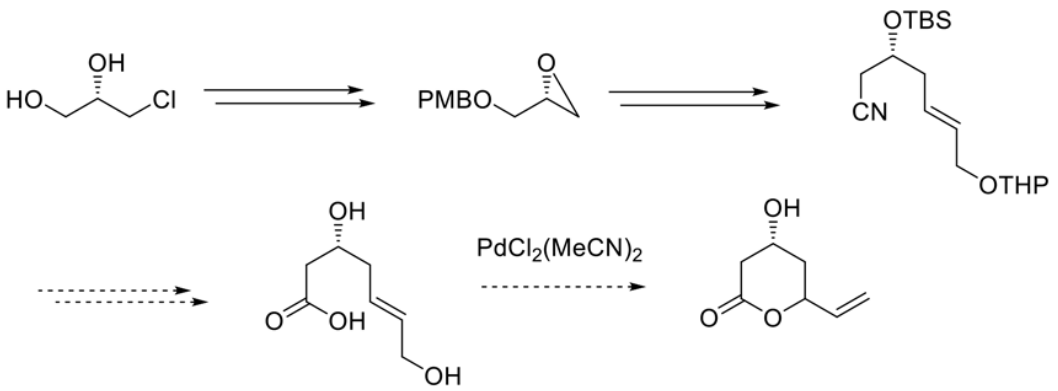
まず、Pd(II)触媒を用いて、アリルアルコールを基質としたラクトン化反応を検討した。ラクトン化反応の基質はクロスメタセシスを用いて合成した。



次にこの基質を用いて、触媒として $PdCl_2(MeCN)_2$ 錯体を用い、THF、または CH_2Cl_2 中で室温で反応させると収率 33～48％でラクトンを得た。



現在は、β位に水酸基がある基質について立体選択性に関する検討を行っているので、併せて報告する。



Pd(II)-catalyzed lactonization and its application to the synthesis of natural products

Yokoyama Hajime, Takeshima Satoko, Ikeda Eiji, Awazu Yuri, Yushima Arisa, Miyazawa Masahiro, Hirai Yoshiro

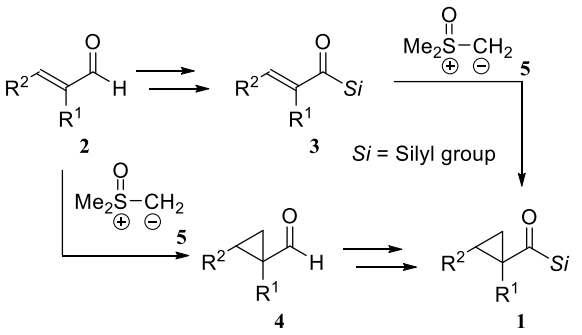
Department of Chemistry, University of Toyama, Toyama 930-8555, Japan

F15

α,β-不飽和アルデヒドを出発物質とした 1-アルキル置換シクロプロピルシリルケトンの合成

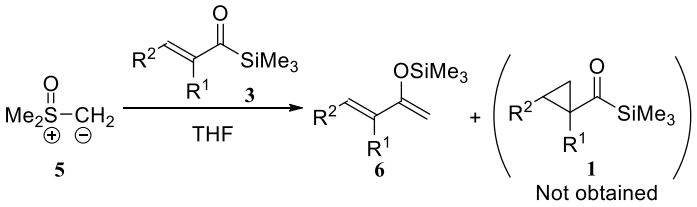
（金沢大院自然科学）○小城裕基・西本　剛・国本浩喜・千木昌人・本田光典

1. シクロプロピルシリルケトンは 3 つの反応部位(シクロプロピル基、シリル基、およびカルボニル基)を持ち特異な反応挙動を示すことから、有用な合成中間体に成り得ると考えられる。しかしその合成法はこれまでに数例報告されているのみで、炭素三員環の 1 位にアルキル基(R^1)を持つものの生成は報告例がない。そこで、本研究では α,β-不飽和アルデヒド **2** を出発原料とし、スルホキソニウムイリド **5** を用いたオレフィン部のシクロプロパン化、およびホルミル基の極性転換を利用したカルボニル基のシリル化を行い、1 位にアルキル基を持つシクロプロピルシリルケトン **1** の新規合成法の開発を検討した(**Scheme 1**)。



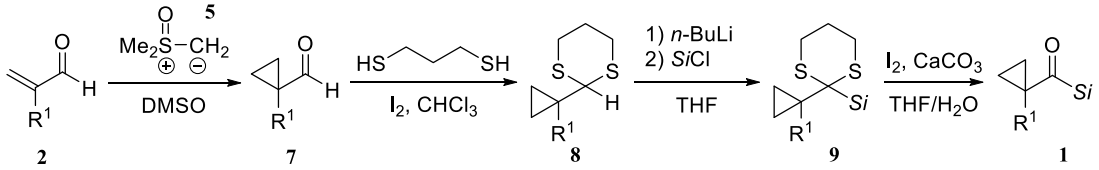
Scheme 1. Synthetic routes to cyclopropyl silyl ketones **1**.

2, 3. トリメチルスルホキソニウムヨージドを THF 中、*n*-BuLi で処理して調製したスルホキソニウムメチリド **5** と α,β-不飽和アシルシラン **3** を反応させたところ、目的とするシクロプロピルシリルケトン **1** は得られず、シリル基が Brook 転位したシロキシジエン **6** が生じた(**Scheme 2**)。一方、α,β-不飽和アルデヒド **2**



Scheme 2. Reaction of α,β-unsaturated acylsilanes **3** with ylide **5**.

と **5** との反応では対応するシクロプロピルアルデヒド **7** が中程度の収率で生成した(**Scheme 3**)。得られた **7** のカルボニル基をチオアセタール化し、アルデヒド由来のプロトンを引き抜いた後、シリル基を導入して化合物 **9** を得た。引き続くヨウ素を用いた脱保護反応により目的とする 1 位にアルキル基を持つシクロプロピルシリルケトン **1** を合成できることが明らかとなった。



R^1 = *n*-C_6H_{13}, $PhCH_2$, *i*-Pr, Ph　*Si* = $SiMe_3$, $SiEt_3$, $SiMe_2$*t*-C_4H_9, $SiMe_2$*n*-C_8H_{17}, $SiMe_2Ph$, $SiMePh_2$

Scheme 3. Synthesis of 1-substituted cyclopropyl silyl ketones **1**.

Synthesis of 1-Alkyl Substituted Cyclopropyl Silyl Ketones Using α,β-Unsaturated Aldehydes

Hiromoto Koshiro, Tsuyoshi Nishimoto, Ko-Ki Kunimoto, Masahito Segi, Mitsunori Honda

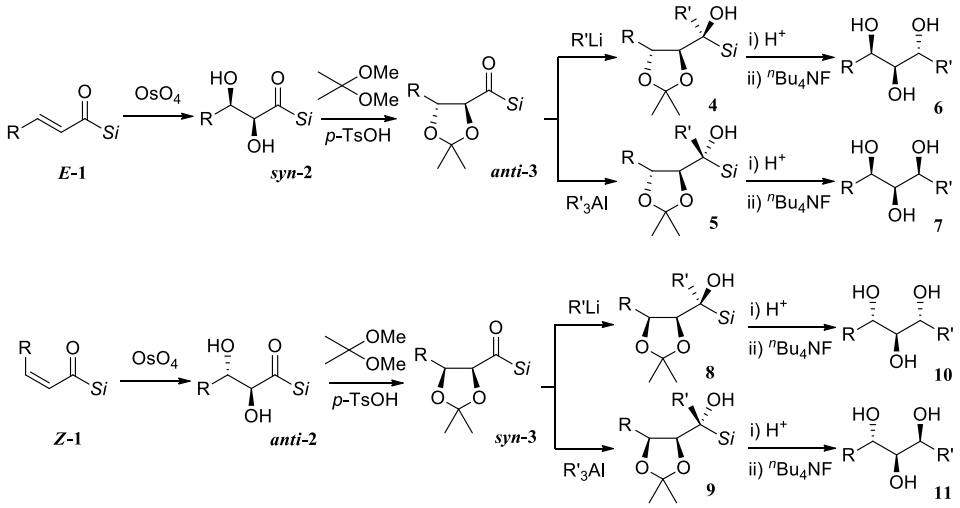
Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University, Kakuma-machi, Kanazawa, Ishikawa 920-1192, Japan

Tel: 076-234-4789, Fax: 076-234-4800, e-mail: honda@se.kanazawa-u.ac.jp

F16　α,β-不飽和アシルシランを用いた 1,2,3-トリオール誘導体の立体選択的合成

(金沢大院自然科学)○松田　航，中村尚良，国本浩喜，千木昌人，本田光典

１． 立体選択的な炭素-炭素結合形成反応の開発は、有機合成における重要な研究課題の一つである。なかでもヒドロキシ基をもつ不斉中心が３つ連続した 1,2,3-トリオールユニットの立体選択的な構築法は、生理活性を有する複雑な構造の有機化合物合成に用いられることが多い。本研究ではα,β-不飽和アシルシランを出発原料とし、シリル基の特性を活用した種々の反応を組み合わせることにより、1,2,3-トリオール誘導体の高立体選択的な合成を検討した。



２，３． *E* 体のα,β-不飽和アシルシラン(***E*-1**)を出発物質とし、これのオレフィン部を四酸化オスミウムで酸化すると対応する 2,3-*syn*-ジヒドロキシアシルシラン(***syn*-2**)が良好な収率で生成した。*p*-トルエンスルホン酸存在下 ***syn*-2** を 2,2-ジメトキシプロパンと反応させ、***syn*-2** の２つのヒドロキシ基を保護して、ジオキソラニルアシルシラン(***anti*-3**)へと変換した後、そのシリルカルボニル基への求核付加反応を行ったところ、高収率かつ高立体選択的に対応するシリルアルコールの２つのジアステレオマー**4** または **5** が生成した。本反応では用いる求核剤の種類によって立体選択性が大きく異なり、アルキルリチウムを用いた反応では、1,2-*syn* 体(**4**)が選択的に生成し、トリアルキルアルミニウムを求核剤として用いると 1,2-*anti* 体(**5**)のみが得られることを見出した。得られたシリルアルコール **4**, **5** をそれぞれ脱保護し、引き続きフッ化テトラブチルアンモニウムを用いて脱シリルプロトン化反応を行うことにより、1,2,3-トリオールの生成可能な４つのジアステレオマーのうち、1,2-*anti*-2,3-*syn* 体(**6**)と 1,2-*syn*-2,3-*syn* 体(**7**)をそれぞれ作り分けできた。一方、*Z* 体のα,β-不飽和アシルシラン(***Z*-1**)を出発物質として同様の方法を用い、1,2-*anti*-2,3-*anti* 体(**10**)と 1,2-*syn*-2,3-*anti* 体(**11**)の合成についても検討したので、あわせて報告する。

Stereoselective Synthesis of 1,2,3-Triol Derivatives from α,β-Unsaturated Acylsilanes

Wataru Matsuda, Takayoshi Nakamura, Ko-Ki Kunimoto, Masahito Segi, 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

F17　立体選択的 Paternò-Büchi 反応の開発

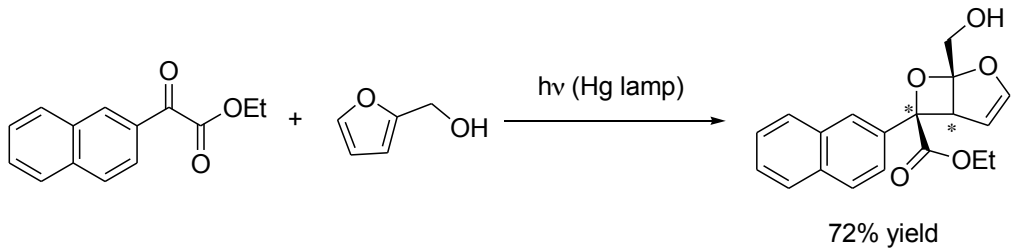
（金沢大院自然）○井伊宏美，渡邉康貴，菅　拓也，添田貴宏，宇梶　裕

Paternò-Büchi 反応はカルボニル化合物とオレフィンの[2+2]光付加環化反応であり，歪んだオキセタンを与える有用な反応であり，天然物合成にも多く利用されている。その反応機構は，カルボニル化合物の三重項励起状態への励起，ラジカルイオン対あるいはエキシプレックスから1,4-ビラジカルを経由し，項間交差 (intersystem crossing: ISC) によりオキセタンを与えることが報告されている。しかし，この反応はエネルギーの高い電子的励起状態の中間体を経由するための立体のコントロールが困難である。近年，水素結合が Paternò-Büchi 反応のジアステレオ選択性に制御に有効であることが報告されている。

当研究室では酒石酸誘導体を活用する複核キラル反応場の創成というコンセプトのもと，アリルアルコールへの不斉付加環化反応の開発を行ってきた。このコンセプトを光反応にも適用すること考え，アルケンとケトンの[2+2]光付加環化反応である Paternò-Büchi 反応に着目した。アルコールを金属塩とすることが立体制御における鍵となると考え，検討を行った。

まず，水素結合が有効であるとされているベンゾフェノンとプレノールとの光付加環化反応を，高圧水銀照射条件で検討した。酒石酸エステルあるいはアミドを不斉源として用いて種々検討したが，多くの副生成物が得られ，収率も低く，不斉誘起もわずかであった。

そこで，収率よく反応が進行するケトンと不飽和アルコールの組み合わせについて種々検討した。その結果，2-ナフチルグリオキシル酸エチルとフルフリルアルコールとの組み合わせで，収率良く，しかも位置およびジアステレオ選択的に単一の生成物が得られた。光学活性体合成について検討した結果も，報告する。



72% yield

Development of Stereoselective Paternò-Büchi Reaction

Hiromi Ii, Yasutaka Watanabe, Takuya Suga, Takahiro Soeta, Yutaka Ukaji

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

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

F18　5,7,12,14-位にアリールアルキニル基を持つペンタセン誘導体の合成と性質

（富山大院理工）○牧野裕希，林直人，吉野惇郎，樋口弘行

【緒言】分子が拡張されたπ共役系をもつことは有機半導体材料の研究において重要な点である。ベンゼン環を直線状に繋げたアセンは簡便にπ共役系を拡張することができる一方で、環の増加に伴い有機溶媒に対する溶解性や光に対する安定性が低くなる。そのため、分子構造修飾により安定性や溶解性を向上させ、かつ効率良くπ共役系を拡張するための研究が数多くなされている。本研究では、有機半導体材料の研究において事実上の標準物質とされるペンタセンに対して、アリールアルキニル基を導入した **1a–1d**（図 1）を合成し、その物理的性質および光学的性質を明らかにすることを目的とした。

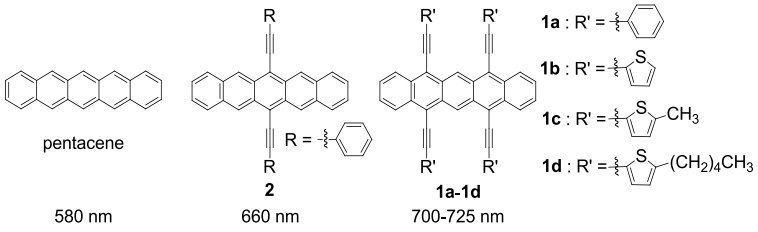


図 1. ペンタセン、**2** および **1a–1d** の最長波長吸収

【結果と考察】**1a–1d**は5,7,12,14-ペンタセンテトロンをリチウムアリールアセチリドとの付加反応によりテトラオール体としたのち、塩化スズを用いた還元反応により合成した。クロロホルムに対する化合物の溶解性はペンタセン< **1a** < **1b** ~ **1c** < **1d**の順に高く、一般的な溶解性の向上と同様の傾向が見られた。ペンタセンとジアリールアルキニル置換ペンタセン**2**[1]および**1a–1d**の最長波長吸収を図1に示す。ペンタセン、**2**、**1a–1d**はそれぞれ、580 nm付近、660 nm付近、700–725 nm に最長波長吸収をもつ。このことから、アリールアルキニル基の増加に伴いπ共役系が拡張され、その効果は四置換の場合でも十分に大きいことが明らかとなった。**1d**のクロロホルム溶液を徐々に濃縮することで単結晶を得た。この結晶を用いてX線結晶構造解析を行い、結晶構造を明らかにした（図2）。DFT計算ではチエニル基がペンタセンに対して約34°傾いていたのに対して、結晶中ではほぼ平面構造として観測された。パッキング構造においてはペンタセンおよび**2**がヘリンボーン型の構造をとることに対して、**1d**はペンタセン部位とチエニル基およびペンチル基が交互に積み重なったレンガ型の構造をとっていた。パッキング構造の置換基による影響を調べるために **1a–1c**の結晶構造も明らかにし比較を行う予定である。

図 2. 結晶中での **1d** のパッキング構造

参考文献 1) Kim, C. et al., *Org*. *Electron*. **2010**, *11*, 1363–1375.

Synthesis and properties of pentacene derivatives bearing arylalkynyl moieties at the 5,7,12,14- positions

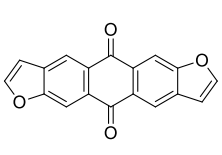
Hiroki Makino, Naoto Hayashi, Junro Yoshino, Hiroyuki Higuchi

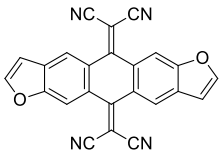
Graduate School of Science and Engineering, University of Toyama, 3190 Gofuku Toyama 930-8555, Japan

Tel: 076-445-6613, Fax: 076-445-6549, e-mail: nhayashi@sci.u-toyama.ac.jp

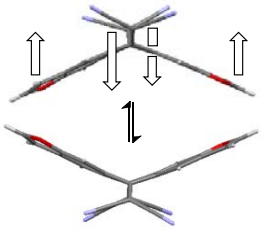
F19　ジフロアントラキノンとそのキノジメタン類縁体が示す凝集誘起発光挙動の機構に関する研究

（富山大院理工）○山本健介，林直人，吉野惇郎，樋口弘行，野崎浩一


1


2

【緒言】一般的に希薄溶液中で観測されていた蛍光は固体状態になると減少するとされている。しかし固体状態で強い発光を示すようになる凝集誘起発光(AIE)が発見され、有機材料科学の分野で注目を集めている。AIE の発現機構として、希薄溶液中では分子内の回転可能な芳香環の回転運動による無輻射失活が凝集状態では分子内運動が抑制されて発光挙動を示すようになる Restriction of intramolecular rotation (RIR)機構が知られている。また遷移双極子モーメントが平行に配列された *J* 会合体を形成することで分子内電荷移動が抑制されて AIE 挙動を示す機構が一般的とされている。しかし回転可能な芳香環がなく、*J*会合体の形成もしないにもかかわらず AIE 挙動を示す **1** および **2** が当研究室で得られている。**2** の分子構造は中心部位で折れ曲がった非平面構造であることが分かっている。現在考案している **2** の AIE 発現機構として、右図に示したような中心部位を軸として羽ばたくようなフリッピング運動をすることで失活している機構を考えている。新たな AIE 発現機構を解明することを目的として、**1** および **2** の分子単体における性質を研究することにした。固体状態で分子を均等に分散、分子運動を抑制させる方法としてポリメタクリル酸メチル(PMMA)を用いた薄膜を作製する方法を用いることにした。作成した PMMA 薄膜の性質を研究することで **1** および **2** の AIE 発現機構を考察した。



【結果と考察】**2**、PMMA を十分に溶解、攪拌させた $CHCl_3$ 溶液をカバーガラスに滴下して風乾後に減圧加熱乾燥することで薄膜を作製した。PMMA 薄膜の蛍光スペクトル、および蛍光量子収率の測定を行なった。結果として PMMA 薄膜においても蛍光を示すことが分かった。PMMA によって **2** は結晶を形成せずに分散し分子運動は抑制されている。そのため **2** の AIE 発現機構はそれぞれの構成分子自体の性質によるものだと考えられ、RIR 機構と類似した分子の運動の抑制による発現機構に起因していることが示唆され、予測した機構に一致する結果となった。現在 **1** の PMMA 薄膜の作成も検討しており合わせて報告する予定である。

2	λ_{fl}/nm	Φ_F
溶液(THF)	492	<0.01
固体($\alpha+\beta$ 形)	511	0.042
PMMA 薄膜	501	0.023

Table 1. **2** の蛍光波長および蛍光量子収率

Studies on the mechanism of aggregation-induced emission of difuroanthraquinone and its quinodimethane derivative

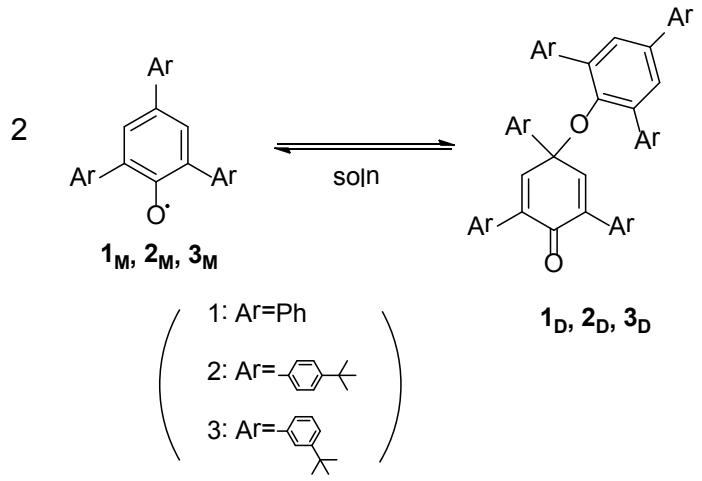
Kensuke Yamamoto, Naoto Hayashi, Junro Yoshino, Hiroyuki Higuchi

Graduate School of Science and Engineering, University of Toyama, 3190 Gofuku, Toyama, Toyama 930-8555, Japan.　Tel: 076-445-6613, Fax: 076-445-6549, e-mail: nhayashi@sci.u-toyama.ac.jp

F20　分子構造の対称性が低い 2, 4, 6−三置換フェノキシルの固化挙動

（富山大院理工）○周暁希・上野太摂・林直人・吉野惇郎・樋口弘行

2,4,6-トリフェニルフェノキシル $\mathbf{1_M}$ には２量体 $\mathbf{1_D}$ とのあいだに２量化平衡が存在し、溶液状態では $\mathbf{1_M}$ と $\mathbf{1_D}$ の平衡混合物として存在するのに対して、結晶状態では $\mathbf{1_D}$ としてのみ存在することが知られている。これに対して当研究室では最近、$\mathbf{1_M}$ と $\mathbf{1_D}$ のフェニル基を 4-*tert*-ブチルフェニル基に変えた化合物 $\mathbf{2_M}$ と $\mathbf{2_D}$ の平衡混合物からなるベンゼン溶液から、$\mathbf{2_D}$ と少量の $\mathbf{2_M}$ からなる２成分アモルファス **IIa** が析出することを報告している。



$\mathbf{1_M}$, $\mathbf{2_M}$, $\mathbf{3_M}$

$\mathbf{1_D}$, $\mathbf{2_D}$, $\mathbf{3_D}$

本研究では、$\mathbf{1_M}$ のフェニル基を 3-*tert*-ブチルフェニル基に変えて、$\mathbf{2_M}$ に比べてアリール基部位そのものの対称性が低下した化合物 $\mathbf{3_M}$ を新たに合成し、その固化挙動について検討し、分子構造の対称性とアモルファスおよび結晶形成挙動との関係について調べた。

$\mathbf{3_M}$ は、2,4,6-トリブロモフェノールのヒドロキシ基をメトキシメチル化した化合物に、鈴木・宮浦カップリングを用いて 3-*tert*-ブチルフェニル基を導入し、続いて脱メトキシメチル化して前駆体であるフェノールを合成した後、最後に塩基性条件下フェリシアン化カリウムで処理することに行った。$\mathbf{3_M}$ と $\mathbf{3_D}$ からなる溶液を濃縮したところ。

Solidification behavior of 2,4,6-trisubstituted phenol and its dimer bearing lower symmetry substituents

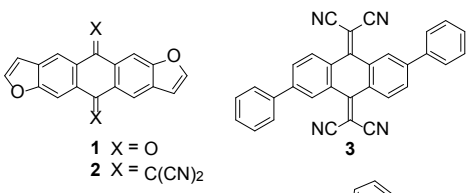
Xiaoxi Zhou, Taisetsu, Ueno, Naoto Hayashi, Junro Yoshino, Hiruyuki Higuchi

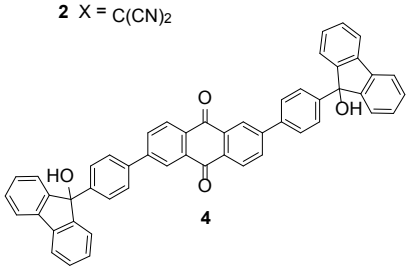
Graduate School of Science and Engineering, University of Toyama, 3190 Gofuku Toyama 930-8555, Japan

Tel: 076-445-6613, Fax: 076-445-6549, e-mail:nhayashi@sci.u-toyama.ac.jp

F21 アントラキノン誘導体をホストとする包接結晶における発光－構造相関

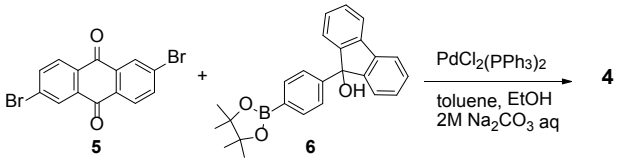
（富山大院理工）○杉山幸大，林直人，吉野惇郎，樋口弘行





【緒言】 発光性有機分子は溶液中では発光するが，固体状態では濃度消光を起こし発光しないのが一般的である。しかし，逆に固体状態のみ発光する分子が近年発見されている。この現象は凝集誘起発光 (AIE) と呼ばれ，有機電子材料や有機ルミネッセンスの点から盛んに研究されている。当研究室で合成された，アントラキノンやアントラキノジメタン誘導体 **1**, **2** 及び **3** などが AIE を示すことが見出されている。**1** や **2** の AIE の発現機構は定かではなく，同じ分子であっても，多形 (擬多形) 間で AIE を示すものと示さないものがあることが明らかにされている。より多くの多形 (擬多形) を調製し，比較することで，機構の解明につながると期待されたことから，多くの多形 (擬多形) を得る手法として包接結晶に着目し，包接結晶のホスト化合物となり得るフルオレノール部位を有するアントラキノン誘導体 **4** を設計した。本研究では，結晶構造と AIE の相関を調べたので報告する。

【結果と考察】 **4** は，**5** と **6** の鈴木カップリング反応により合成した (Scheme 1)。**4** は THF 溶液中では発光を示さず，ゲスト分子を含まない固体状態では510 nm付近に蛍光が観測された。一方，アニソール中で徐冷により得られたアニソール包接結晶では，発光を示さなかった。アニソール包接結晶の X 線結晶構造解析の結果を示す (Fig. 1)。a 軸方向（紙面に垂直方向）にゲスト分子が取り込まれた一次元型のチャンネルが観測された。ゲスト分子はディスオーダーしているため，位置を決定することはできなかった。発表では，結晶構造と発光の関係について述べる。



Scheme 1

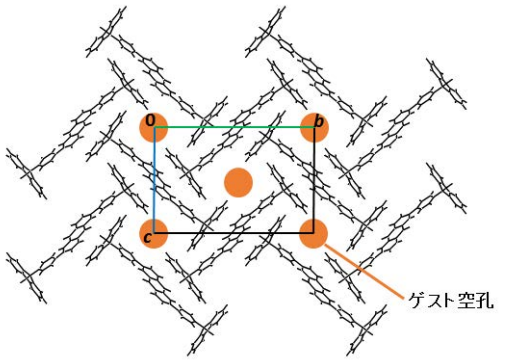


Fig 1. X 線結晶構造解析

Relationship between structure and luminescence properties of chlathrate crystals consisting of anthraquinone derivative as a host component

Yukihiro Sugiyama, Naoto Hayashi, Junro Yoshino, Hiroyuki Higuchi

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

Tel: 076-445-6613, Fax: 076-445-6549, e-mail: nhayashi@sci.u-toyama.ac.jp

F22 Utilization of Aspartame Diketopiperazine as Functional Molecule

(JAIST) ○Hongrong Yin, Kenji Takada, Tatsuo Kaneko

Conventional polymers have been derived from non-renewable petroleum. In the concern of environment and the shortage of petroleum, the development of bio-based polymer was highly desired. Conventional bio-based polymers like poly(lactic acid)s have established a field of commodity bioplastics [1]. In order to establish a new field of super-engineering bioplastics, we focus on the preparation of new polymers derived from aromatic amino acids such as 3-benzyl-2,5-diketopiperazine-6-acetic acid (DKP). DKP was the derivate of artificial sweetener aspartame which was synthesized by two natural amino acids, L-aspartic acid and L-phenylalanine. In addition, DKP was generated by intramolecular condensation of aspartame through simple thermal treatment. The structure of DKP contained a phenyl group, a cyclic dipeptide, and a carboxylic group. Thus, DKP was considered as the functional compound for the synthesis of novel bio-based plastics due to the strong hydrogen bonding and rigid ring structure [2].

As a functional side chain, DKP was introduced in chitosan to synthesize fully bio-based graft polymer. DKP-graft-Chitosan showed interfacial activation behavior which was able to generate oil-in-water emulsions due to hydrophilic main chain, hydrophobic side chain self-interactive through hydrogen bonding and π-interaction. On the other hand, we also attempted to modify DKP to synthesize as a new monomer. For example, by Friedel-Crafts acylation, DKP was first reacted with ethanol to protect carboxylic group and then reacted with bio-based carboxylic acid derivates such as oxalyl chloride in the present of Lewis acid catalyst to generate the novel bio-based dicarboxylic acid monomer as shown in Figure 1.

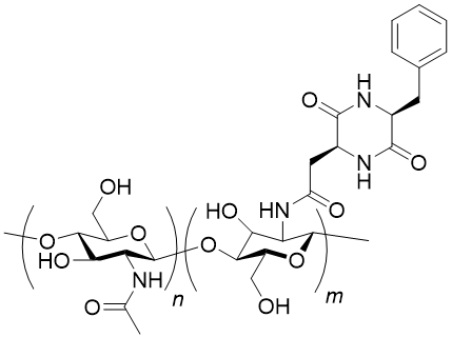


Figure 1. Utilization of aspartame diketopiperazine as functional molecule.

Acknowledgement: This work has been financially supported by Advanced Low Carbon Technology Research and Development Program (5100270) (JST-ALCA) and Center of Innovation program (COI).

References: [1] Chen, G. Q.; Wu, Q. *Biomaterials,* **2005**, *26*, 6565. [2] S. Tateyama, T. Kaneko, et al. *Macromolecules*, **2016**, *49*, 3336.

Utilization of Aspartame Diketopiperazine as Functional Molecule
Hongrong Yin, Kenji Takada, Tatsuo Kaneko
Energy and Environment Area, Graduate School of Advanced Science and Technology, Japan Advanced Institute of Science and Technology, 1-1 Asahidai, Nomi, Ishikawa 923-1211, Japan.
Tel: +81-761-51-1631, Fax: +81-761-51-1635, E-mail: kaneko@jaist.ac.jp

F23 各種シクロデキストリンとポルフィリン誘導体を含む色素増感太陽電池の作製と評価

（福井工大院工）○宮川佳佑, 竹下達哉, 梅田孝男, 原道寛*

【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る有機系太陽電池である。これまで、本研究室では二酸化チタン(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の光電変換特性の向上を報告している[1, 2]。本研究では特異的な光学特性を有する色素として知られているポルフィリン誘導体の内から非カルボキシル化メタルフリー色素である5,10,15,20-tetrakis-(4-aminophenyl)porphyrin (**TAPP**) を選定し、**TAPP** と **CD** 層を含む DSSCの作製および光電変換を検討した。

【実験方法】TiO_2 ペーストをスキージー法によって FTO 導電性ガラス板に塗布し、450 °C で焼成した。焼成後、作製した TiO_2 電極をそれぞれ各種シクロデキストリン(α-,β-,γ-**CD**)水溶液(7×10^{-3} M)もしくは 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(I^-/I_3^-)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(USHIO SX-UI502XQ / 分光計器 M10-T)を使用し、プレシジョンソース/メジャーユニット(Keysight Technologies B2901A)を用いて、電流密度(*J*)-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。また、**TAPP** と各種 **CD** を含む DSSCからも同様の結果が得られた。そこで、**TAPP** のみを含む DSSC と **TAPP** と各種 **CD** を含む DSSCを比較した結果、IPCE の差異が確認された。**TAPP** のみを含む DSSC の IPCE は 3.4 %と算出され(Table 1)、**TAPP** と各種 **CD** を含む DSSC の IPCE は α-,β-,**CM**-β-,γ-**CD** を含む DSSC がそれぞれ 2.6 ,2.3 ,1.7 ,1.9 %と算出された。これは、**CD** 層により、**TAPP** の吸着量に差異が生じたためと示唆された。一方で、V_{oc} が向上することが確認された。**TAPP** のみを含む DSSC の V_{oc} は 0.41 V であったのに対して、**TAPP** と各種 **CD** を含む DSSC の V_{oc} は α-,β-,**CM**-β-,γ-**CD** を含む DSSC が 0.47 ,0.47 0.45 ,0.49 V であった。これは、TiO_2 表面に吸着した各種 **CD** によって TiO_2 付近の電子と I_3^- との電荷再結合が抑制されていることに起因していると考えられる。

Table 1 Photovoltaic performance of **TAPP**/**CD**s-containing DSSC and **TAPP**-containing DSSC under excitation at 430 nm.

Comp.	J_{sc}(mA cm^{-2})	V_{oc} (V)	FF	IPCE (%)
TAPP	0.21	0.41	0.30	3.4
TAPP/α-**CD**	0.16	0.47	0.36	2.6
TAPP/β-**CD**	0.14	0.47	0.37	2.3
TAPP/**CM**-β-**CD**	0.11	0.45	0.37	1.7
TAPP/γ-**CD**	0.11	0.49	0.42	1.9

【参考文献】1) T. Takeshita, M. Hara *et al*., *Int. J. Photoenergy*, **2015**, Article ID 786246.
2) T. Takeshita, T. Umeda, and M. Hara, *J. Photochem. Photobiol.*, *A*, **2017**, *333*, 87-91.

Dye-Sensitized Solar Cell containing a Porphyrin Derivatives and Cyclodextrins

Keisuke Miyagawa, 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

F24

フォトメロシアニンとシクロデキストリン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]）
○金沢颯 [1]，宮川佳佑 [2]，竹下達哉 [2]，梅田孝男 [1]，原道寛 [1,2*]

【緒言】有機系太陽電池の 1 つとして知られている色素増感太陽電池(DSSC)は意匠性の付与や安価な製造コストなどを特徴とする光エネルギー変換素子である。これまで、本研究室ではスピロピラン誘導体(1,3,3-Trimethylindolino-β-naphthopyrylospiran (**SPna**, Fig. 1)の開環異性体であるフォトメロシアニン(**PMC**)とカルボキシメチル化 β-シクロデキストリン(**CM-β-CD**)との包接錯体(**PMC**/**CM-β-CD**)を光増感色素として含む DSSC の作製を検討し、**PMC** の光吸収に起因する光電変換および **CM-β-CD** の包接効果による光電変換特性の向上を報告している [1]。本研究では空孔サイズの異なる各種シクロデキストリン(**CD**)と **PMC** との包接錯体を含む DSSC の作製および光電変換を検討した。

【実験方法】TiO_2 ペーストをスキージー法によってフッ素ドープ酸化スズ導電性ガラスに塗布し、450 ℃ で焼成した。焼成後、TiO_2 電極を β-シクロデキストリン(β-**CD**)水溶液(7×10^{-3} M)に 6 h 浸漬した。その後、**SPna** を含むベンゼン溶液(0.16 M)に 5 min 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電極を組み合わせ、ヨウ素(I^-/I_3^-)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(USHIO, SX-UI502XQ/分光計器, M10-T)を使用し、DSSC の電流密度-電圧(*J-V*)特性をプレシジョンソース/メジャーユニット(Keysight Technologies, B2901A)を用いて測定した。得られた *J-V* 特性より、短絡電流密度(J_{sc})、開放端電圧(V_{oc})、曲線因子(FF)、分光感度特性(IPCE)を算出することで DSSC の特性評価を行った。

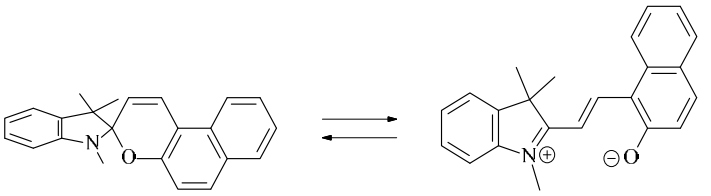


Fig . 1 Morecular strucures of **SPna** in the **SP** form and **PMC** form.

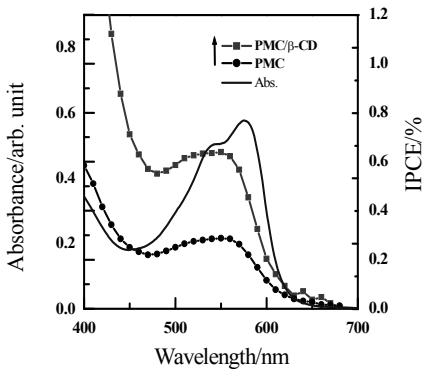


Fig. 2 UV-visible absorption spectrum of **PMC** onto TiO_2 and IPCE spectra of **PMC**-containing DSSC and **PMC**/β-**CD**-containing DSSC.

【結果・考察】**SPna** を含むベンゼン溶液に TiO_2 電極を浸漬した直後、TiO_2 表面は白色から赤紫色に変化した。これは、**SPna** の開環異性体である **PMC** が TiO_2 表面に化学吸着していることを示している [1]。この光電極を用いて組み上げた DSSC の IPCE スペクトルを測定した結果、この IPCE スペクトルと TiO_2 上における **PMC** の吸収スペクトルがほぼ一致することが確認された [1]。このことから、**PMC** が光増感色素として機能していることが示唆された(Fig. 2)。次に、570 nm 光照射下における **PMC** を含む DSSC および **PMC** と β-**CD** を含む DSSC の光電変換特性を比較した結果、β-**CD** の添加によって IPCE および V_{oc} が向上することが確認された。これは、**PMC** と β-**CD** との包接錯体形成に起因していると示唆された。合わせて、空孔サイズの異なる α-**CD** および γ-**CD** を含む DSSC についても報告する。

【参考文献】1) T. Takeshita, T. Umeda, and M. Hara, *J. Photochem. Photobiol*., *A*, **2017***, 333*, 87.

Fabrication and Characterization of a Dye-Sensitized Solar Cell containing Photomerocyanine with Cyclodextrins

Hayate Kanazawa[1], Keisuke Miyagawa[2], Tatsuya Takeshita[2], Takao Umeda[1], Michihiro Hara[1, 2*]
Department of Environmental and Food Sciences[1], Department of Applied Science and Engineering[2], Fukui University of Technology, Fukui 910-8505, Japan
Tel: 0776-29-2446, Fax: 0776-29-2446, e-mail: hara@fukui-ut.ac.jp

F25　生分解性材料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]）
○Maralzaya Enkhbold[1]，宮川佳佑[2]，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)は安価な構成材料、簡便な製造プロセス、意匠性の付与が可能などの点から注目されている有機系太陽電池の 1 つである。これまで、本研究室では環境負荷の小さい材料を用いたデバイス(エコデバイス)の作製を目的として、基板材料にバイオマス材料(農業用シート)や生分解性材料を含む DSSC の作製を検討し、約 1.4%の光電変換効率(η)を報告している[1)]。本研究では、身近で容易に入手が可能な生分解性材料の 1 つとして生分解性ゴミ袋に着目し、生分解性ゴミ袋のシートを用いた白金(Pt)電極の作製および、その Pt 電極を用いた DSSC の作製と評価を検討した。

【実験方法】エポキシ樹脂接着剤を用いてスライドガラス上に生分解性ゴミ袋のシートを接着することで電極基板(12 mm × 13 mm)を作製した。その後、QUICK COATER (ULVAC SINKU KIMO,VPS-020)を用いた Pt のスパッタリングによって Pt 電極を作製した。次に、光電極の作製を検討した。スキージー法を用いてフッ素ドープ酸化スズ導電性ガラスに TiO_2 ペーストを塗布し、450 °C で 30 min 焼成した。その後、エタノールを溶媒とする N3 溶液(3.0×10^{-4} M)に 24 h 浸漬することで光電極を作製した。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 を作製した。疑似太陽光(AM1.5 G/100 mW cm^{-2})照射下で電流密度-電圧(*J-V*)特性を観測し、得られた *J-V* 特性より短絡電流密度(J_{sc})、開放端電圧(V_{oc})、曲線因子(FF)、η を算出することで DSSC 特性評価を行った。

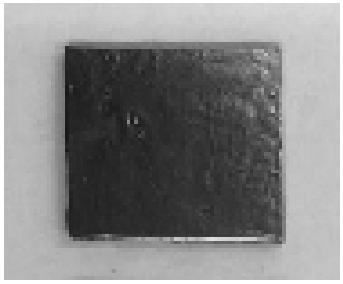


Fig. 1 Photograph of Pt electrodes containing biodegradability materials.

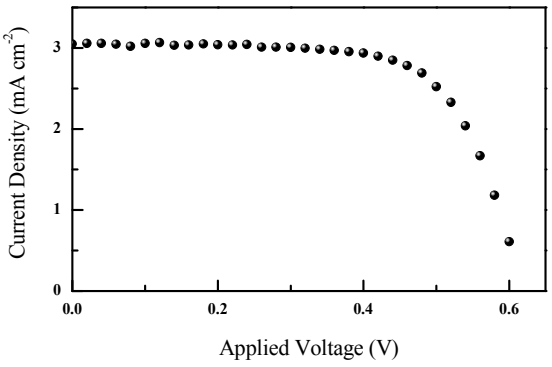


Fig. 2 *J-V* profile of DSSC containing a biodegradability materials under AM1.5 G irradiation.

【結果・考察】作製した電極基板(スライドガラスに接着した生分解性シート)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)。この Pt 電極を用いて組み上げた DSSC に疑似太陽光を照射した結果、*J-V* 特性が観測され(Fig. 2)、η は 1.3% (J_{sc} = 3.1 mA cm^{-2}, V_{oc} = 0.62 V, FF = 0.68)と算出された。この結果より、身近で容易に入手が可能な生分解性材料である生分解性ゴミ袋のシートを用いた DSSC の光電変換が可能であることが明らかとなった。

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

Fabrication and Characterization of a Dye-Sensitized Solar cell by using Biodegradability Materials

Maralzaya Enkhbold[1], Keisuke Miyagawa[2], Tatsuya Takeshita[2], Takao Umeda[1], Michihiro Hara[1, 2*]
Department of Environmental and Food Sciences[1], Department of Applied Science and Engineering[2], Fukui University of Technology, Fukui 910-8505, Japan
Tel: 0776-29-2446, Fax: 0776-29-2446, e-mail: hara@fukui-ut.ac.jp

F26 非カルボキシル化ルテニウム錯体とシクロデキストリン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]）
○早崎敬寛[1]，宮川佳佑[2]，竹下達哉[2]，梅田孝男[1]，原道寛[1,2*]

【緒言】近年、地球温暖化のような環境問題の対策として、再生可能エネルギーの利用拡大が求められている。太陽光エネルギーはその中心を担っており、人工光合成や太陽電池の研究が盛んに行われている。その中で、色素増感太陽電池(DSSC)は環境負荷の少ない製造プロセスや安価な製造コストなどの特徴から、次世代太陽電池の 1 つとして注目されている。これまで、本研究室では二酸化チタン(TiO_2)上にシクロデキストリン(**CD**)を付与した光電極の作製[1,2]、および **CD** の包接効果による非カルボキシル化ルテニウム錯体(**Ru-dye**)を含む DSSC の光電変換特性の向上を報告している[1]。本研究では **CD** の空孔サイズに着目し、**Ru-dye** を含む DSSC の光電変換特性へ与える **CD** の空孔サイズの影響を検討した。

【実験方法】洗浄したフッ素ドープ酸化スズ導電性ガラスに TiO_2 ペーストを塗布し、450 °C で 30 min 焼成することで TiO_2 電極を作製した。その後、作製した TiO_2 電極を各種 **CD** (α-**CD**、β-**CD**、γ-**CD**)水溶液(7.0×10^{-3} M)に、それぞれ 9 h 浸漬した。続いて、**Ru-dye** を含むエタノール溶液(3.0×10^{-2} M)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電極を組み合わせ、ヨウ素(I^-/I_3^-)電解液を注入することで DSSC を作製した。単色光照射下における DSSC の電流密度-電圧(*J*-*V*)特性はプレシジョンソース/メジャーユニット(Keysight Technologies, B2901A)を用いて測定した。得られた *J*-*V* 特性から短絡電流密度(J_{sc})、開放端電圧(V_{oc})、曲線因子(FF)、分光感度特性(IPCE)を算出し、DSSC の特性評価を行った。

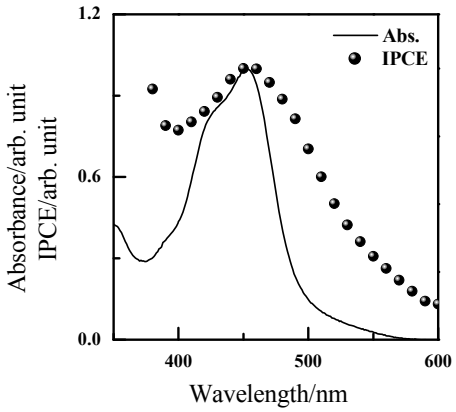


Fig. 1 IPCE spectrum of **Ru-dye**-containing DSSC and UV-visible absorption spectrum of **Ru-dye** in water.

【結果・考察】**Ru-dye** および **Ru-dye**/γ-**CD** を含む DSSC に 450 nm 光を照射した結果、*J*-*V* 特性が観測された。これは、**Ru-dye** の光吸収による光電変換を示している。この根拠として、DSSC の IPCE スペクトルを測定した結果、この IPCE スペクトルと水中における **Ru-dye** の吸収スペクトルが一致することが確認された(Fig. 1)。この結果より、**Ru-dye** が光増感色素として機能していることが明らかとなった。次に、**Ru-dye** を含む DSSC および **Ru-dye**/γ-**CD** を含む DSSC の光電変換特性を比較した結果、γ-**CD** の添加による IPCE および V_{oc} の増大が確認された。これは、γ-**CD** によって TiO_2 表面付近の電子と電解液中の I_3^- との電荷再結合が抑制されているためと示唆された。合わせて、空孔サイズの異なる α-**CD** および β-**CD** を含む DSSC 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 ID786246.
2) T. Takeshita, T. Umeda, and M. Hara, *J. Photochem. Photobiol., A*, **2017**, *333*, 87.

Fabrication and Characterization of a Dye-Sensitized Solar Cell containing Noncarboxylated Ruthenium Complex with Cyclodextrins

Takahiro Hayasaki[1], Keisuke Miyagawa[2], Tatsuya Takeshita[2], Takao Umeda[1], Michihiro Hara[1,2*]
Department of Environmental and Food Sciences[1], Department of Applied Science and Engineering[2], Fukui University of Technology, Fukui 910-8505, Japan
Tel: 0776-29-2446, Fax: 0776-29-2446, e-mail: hara@fukui-ut.ac.jp

F27 シクロデキストリンを含む有機エレクトロルミネッセンス素子の作製と評価

（福井工大院工）○竹下達哉，梅田孝男，原道寛*

【緒言】有機エレクトロルミネッセンス素子(OLED)は有機層で起こる蛍光やりん光を利用した発光デバイスであり、次世代ディスプレイパネルとしてテレビやスマートフォンなどへ搭載されている。OLED の普及拡大に伴って、近年では OLED のフレキシブル化や長寿命化に関する研究に焦点が当てられている[1,2]。また、持続可能な社会の実現に向けて、より安価で環境負荷の小さい材料を用いて OLED を作製することが将来的に重要となると考えられる。これまで、本研究室では環状オリゴ糖であるシクロデキストリン(**CD**)を含む色素増感太陽電池の作製を検討し、**CD** 層による光電変換特性の向上を報告している[3,4]。しかしながら、**CD** を含む OLED は報告されていない。OLED の材料として **CD** を含めることが可能であれば、安価で環境負荷の小さい OLED の作製が可能となると期待される。そこで、本研究では **CD** をインターレイヤー(IL)として含む OLED の作製および特性評価を検討した。

【実験方法】小型真空蒸着装置(ULVAC, VPC-260FA)を用いて、洗浄およびエッチングを行った酸化インジウムスズ(ITO)-ポリエチレンナフタレートフィルム上に 4,4′,4″-tris[2-naphthyl(phenyl)amino]tripheylamine (**2T-NATA**, 40 nm)、β-**CD** (20 nm)、tris(8-hydroxyquinolinato)aluminium (**Alq$_3$**, 40 nm)、LiF (0.1 nm)、Al (150 nm)を蒸着することで OLED を作製した。リファレンスとして、β-**CD** を含まない OLED も作製した。β-**CD** を含まない OLED における **2T-NATA** および **Alq$_3$** の膜厚は、それぞれ 50 nm とした。OLED の電界発光スペクトルは蛍光分光光度計(Perkin Elmer, LS55)、輝度-電圧-電流密度(*L*-*V*-*J*)特性は直流電圧・電流源/モニタ(Advantest, R6243)と輝度計(KONICA MINOLTA, LS-100)を用いて測定した。得られた *L* 値と *J* 値を用いて電流効率(CE)を算出し、作製した OLED を評価した。

【結果・考察】作製した OLED (ITO/**2T-NATA** (50 nm)/**Alq$_3$** (50 nm)/LiF (0.1 nm)/Al (150 nm))に電圧を印加した結果、**Alq$_3$** に由来する電界発光が確認された。これは、ITO から注入された後に正孔輸送層 (**2T-NATA**) を通過した正孔と LiF/Al から注入された電子(e^-)が発光層(**Alq$_3$**)内で再結合し、**Alq$_3$** の励起子が生成したことに起因している。また、12 V 印加時において、OLED の *L* 値は 3840 cd m^{-2} と得られた。ここで、β-**CD** を含む OLED の *L* 値は、10 V 印加時において 3520 cd m^{-2} と得られ、β-**CD** 層による OLED の低電圧駆動が確認された。また、8 V 印加時における OLED の CE を算出した結果、β-**CD** 層によって 0.6 cd A^{-1} から 1.7 cd A^{-1} へ 2.8 倍に増大することが確認された(Table 1)。これは、β-**CD** が発光層から正孔輸送層へ通り抜ける e^-のブロックに関与しているためと示唆された。この結果より、β-**CD** が OLED の IL として機能することが明らかとなった。

Table 1 Device performance of OLEDs containing/noncontaining β-**CD**.

CD	*V* (V)	*J* (mA cm^{-2})	*L* (cd m^{-2})	CE (cd A^{-1})
no β-**CD**	8	7.0	44.1	0.6
β-**CD**	8	40.6	701	1.7

【参考文献】1) P. Jin-Seomg *et al*., *Appl. Phys. Lett*., **2009**, *95*, 013503/1. 2) D. Ping-Kuen Tsang *et al*., *Sci. Rep*, **2016**, Article number 22463. 3) T. Takeshita, T. Umeda, N. Oonishi, and M. Hara, *Int. J. Photoenergy*, **2015**, Article ID786246. 4) T. Takeshita, T. Umeda, and M. Hara, *J. Photochem. Photobiol*., *A*, **2017***, 333*, 87.

Fabrication and Characterization of Organic Electroluminescence Devices containing a 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

F28 フィルム型誘起エレクトロルミネッセンス素子の作製と評価 –*m*-MTDATA/PBD 系–

（福井工大環境情報[1]・福井工大院工[2]）○高橋由佳[1]，竹下達哉[2]，梅田孝男[1]，原道寛[1,2*]

【緒言】通信機器のディスプレイや照明用光源などに利用されている有機エレクトロルミネッセンス素子(OLED)は LED や液晶と比べて安価で環境負荷が小さく、面発光、高画質、高速応答性などの特徴を有している。また、エキサイプレックス発光を利用した OLED は正孔輸送材料と発光材料の組み合わせによる多色発光や印加電圧の制御による発光色のチューニングなどの観点から興味が持たれている[1,2]。近年、我々はポリエチレンナフタレート(PEN)フィルムを基板として用いたフィルム型 OLED の作製とデバイス発光の確認を報告している[3]。しかし、エキサイプレックス発光型 OLED のフレキシブル化に関する報告例は少ない。そこで、本研究では 4,4′,4″-tris[phenyl(*m*-tolyl)amino]triphenylamine(***m*-MTDATA**)と 2-(4-*tert*-butyl-phenyl)-5-(4-biphenylyl)-1,3,4-oxadiazole(**PBD**)を用いたエキサイプレックス発光型 OLED の作製および PEN フィルムを用いたフレキシブル化を検討した。

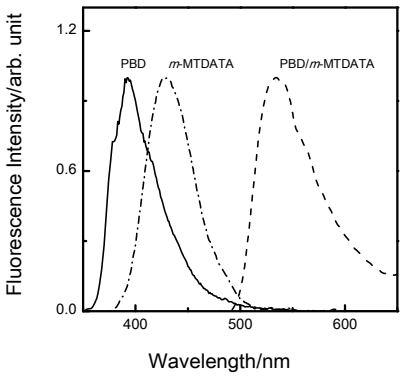


Fig. 1 Normalized fluorescence spectra of **PBD** (solid line) and ***m*-MTDATA** (dot-dashed line) in powder form. Dashed line indicate the fluorescence spectram of **PBD/*m*-MTDATA** (thickness = 50 nm/50 nm) onto quartz glass.

【実験方法】小型真空蒸着装置(ULVAC, VPC-260FA)の上部に酸化インジウムスズ(ITO)導電性ガラス板、各ポート部分に正孔輸送材料(***m*-MTDATA**)、発光材料(**PBD**)、LiF、Al を設置した。その後、各有機物、LiF、Al の蒸着量をそれぞれ 50 nm、0.1 nm、150 nm となるように蒸着を行い、OLED を作製した。直流電圧・電流源/モニタ(Advantest, R6243)および輝度計(KONICA MINOLTA, LS-100)を用いて輝度-電圧-電流密度(*L*-*V*-*J*)特性を測定し、作製した OLED を評価した。

【結果・考察】固体状態における ***m*-MTDATA** および **PBD** の蛍光スペクトルを測定した結果、蛍光極大波長は、それぞれ 424 nm および 394 nm に観測された(Fig. 1)。ここで、石英ガラス上に蒸着した ***m*-MTDATA** (50 nm)/**PBD** (50 nm)の蛍光極大波長は長波長側(534 nm)に観測された。この結果より、***m*-MTDATA** と **PBD** とのエキサイプレックスの形成が確認された[1]。作製した OLED (ITO/***m*-MTDATA** (50 nm)/**PBD** (50 nm)/LiF (0.1 nm)/Al (150 nm))に電圧を印加した結果、**PBD** の蛍光とは異なる緑色のデバイス発光が確認された(Fig. 2)。これは、エキサイプレックス発光に起因していると示唆された。また、9 V 印加時における *L* 値は 111.7 cd m^{-2} と得られた。今後は ITO-PEN フィルムを用いた ***m*-MTDATA** および **PBD** を含む OLED のフレキシブル化について報告する。

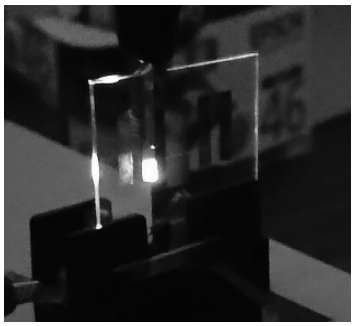


Fig. 2 Photograph of OLED containing ***m*-MTDATA** and **PBD**.

【参考文献】1) K. Goushi *et al*., *Nat. photonics*, **2012**, *6*, 253. 2) M. Hara, T. Umeda, K. Kaneda, K. Cyujyou, Y. Nomura, H. Kageyama, and Y. Shirota, *Memoirs of Fukui Univ. of Tech.*, **2010**, *40*, 311. 3) T. Takeshita, K. Miyagawa, K. Konishi, Y. Takahashi, T. Umeda, and M. Hara, *Memoirs of Fukui Univ. of Tech.*, **2017**, *47*, 153.

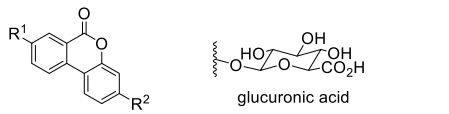
Fabrication of Film based Organic Electroluminescence device -*m*-MTDATA/PBD-

Yuka Takahashi[1], Tatsuya Takeshita[2], Takao Umeda[1], Michihiro Hara[1,2*]
Department of Environmental and Food Sciences[1], Department of Applied Science and Engineering[2], Fukui University of Technology, 910-8505, Japan
Tel: 0776-29-2620, Fax: 0776-29-2446, e-mail: hara@fukui-ut.ac.jp

F29　Urolithin A 3-glucuronide 及び 8-glucuronide の選択的合成研究

（富山大院理工）○永井孝典，西森豪，堀野良和，阿部仁

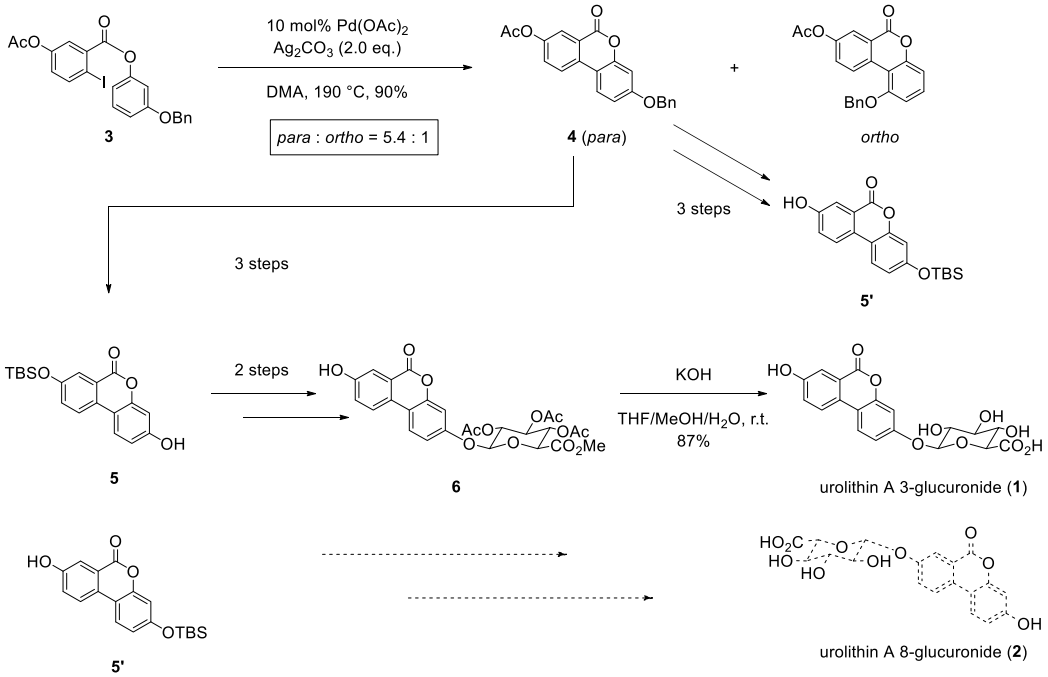
近年、ザクロ、ナッツ、ベリーなどのエラジタンニン類を豊富に含有する食物における多くの健康効果が報告されている。このような効果はその代謝物である urolithin に由来していると考えられている。その一つである urolithin A glucuronide には二つの位置異性体 **1** 及び **2** が存在し、これらは分離困難であることが知られている [1]。生物活性評価の際には高純度の urolithin glucuronide が必要とされるため位置異性体 **1** 及び **2** の選択的合成を試みた。



urolithin A 3-glucuronide (**1**) : R^1 = OH, R^2 = glucuronic acid
urolithin A 8-glucuronide (**2**) : R^1 = glucuronic acid, R^2 = OH

3 を分子内ビアリールカップリングにより良好な位置選択制並びに収率で para 位カップリング体 **4** へと導き、官能基変換により urolithin A 誘導体 **5** 及び **5'** を得た。その後、Schmidt グリコシル化を含む 2 工程の変換を行い、urolithin A 3-glucuronide (**1**) の前駆体 **6** を合成した。最後に **6** の加水分解を行い **1** の全合成を達成した。現在、**5'** から urolithin A 8-glucuronide (**2**) の合成を検討している (Scheme 1)。

Scheme 1.



1) Sarrias, G. A.; Miguel, V.; Merino, G.; Lucas, R.; Morales, J. C.; Barberan, F. T.; Alvarez, A. I.; Espin, J. C. *J. Agric. Food Chem.* **2013**, *61*, 4352-4359.

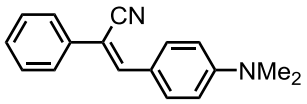
Regioselective synthesis of urolithin A 3- and 8-glucuronides

Takanori Nagai, Tsuyoshi Nishimori, Yoshikazu Horino, Hitoshi Abe
Graduate School of Science and Engineering, University of Toyama, Toyama 930-8555, Japan
Tel: 076-445-6851, Fax: 076-445-6820, e-mail: abeh@eng.u-toyama.ac.jp

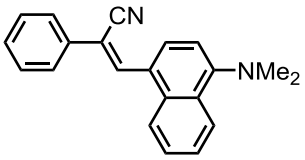
F30 ジメチルアミノ基を有するシアノスチルベン誘導体の合成と物性

（福井工大工[1]・福井工大基盤教育[2]）○武内敬利[1]・蔵田浩之[2]

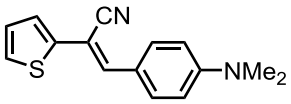
有機化合物を固体状態において高効率で発光させるための設計指針の一つに，ストークスシフトの拡大がある(1)。ストークスシフトとは吸収と発光のエネルギー差を指し，これが大きいと，分子間のエネルギー移動による発光失活を抑えることができる。ストークスシフトを大きくするには，分子内に電子供与性置換基と電子求引性置換基を導入することが有効である。当研究室ではシアノスチルベン構造を基本骨格とする有機発光性固体の研究を行っており，シアノ基が電子求引性基として機能することを考えると，分子内に電子供与性基を導入することで，より高効率に発光する分子の合成が期待できる。今回，電子供与性置換基としてジメチルアミノ基を用いたシアノスチルベン誘導体 **1**–**3** を合成し，固体発光性を中心とした諸物性を検討した。



1



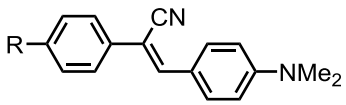
2



3

化合物 **1**–**3** はジメチルアミノ基を有するアリールアルデヒドとアリールアセトニトリルとの脱水縮合反応によって合成した。いずれの化合物も対応する無置換体と比べて吸収，発光スペクトルにおいて長波長シフトが見られるとともに，ストークスシフトの拡大が観測された。しかしながら発光強度において，**1**, **3** には強い固体発光が観測されたものの，**2** は逆に強度が低下するという現象が見られた。この発光強度低下の原因については明らかではないが，結晶中において **1** や **3** に見られない分子間相互作用が起因している可能性が高い。現在，**2** の結晶構造を明らかにすべく，X 線結晶構造解析に適した単結晶の育成を検討中である。

また，ストークスシフトのさらなる拡大を目的として，アリールアセトニトリル側に電子求引性基を有する化合物 **4** の合成を行っている。現在，置換基としてフルオロ基，トリフルオロメチル基の合成に成功しており，定性的ではあるが比較的強い固体発光を見出している。本発表ではそれらの詳細についても報告する予定である。



R = electron-withdrawing group

4

(1) 秋山誠治 有機合成化学協会誌 **2012**, *70*, 465−472.

Synthesis and Properties of Dimethylamino-group Substituted Cyanostilbene Derivatives

Takanori Takeuchi[a], Hiroyuki Kurata[b]

[a]Faculty of Engineering, Fukui University of Technology, [b]Organization for Fundamental Education, Fukui University of Technology, Gakuen 3-6-1, Fukui 911-8505, Japan

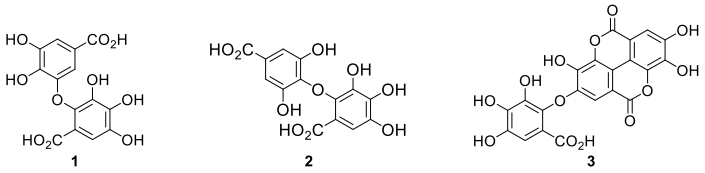
Tel: 0776-29-2417, e-mail:kurata@fukui-ut.ac.jp

F31 銅を用いたジアリールエーテルの構築及びエラジタンニンの全合成研究

（富山大院理工）○今井遥，小倉大地，加藤由泰，堀野良和，阿部仁

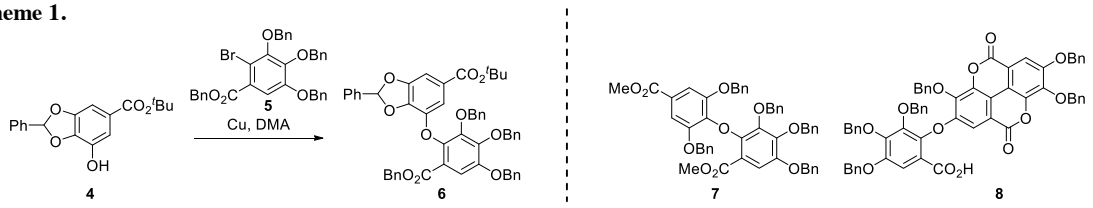
エラジタンニン類は、植物性ポリフェノールの一種であり、様々な生理活性を有するため、医薬品資源として注目されている。これら化合物の中には、デヒドロジガル酸 (DHDG) (**1**), イソデヒドロジガル酸 (isoDHDG) (**2**) 及びヴァロネン酸ジラクトン (VAD) (**3**) というような没食子酸由来のジアリールエーテル骨格を部分構造として有することが報告されている。 (Figure 1) これらの部分構造の誘導体を、ジアリールエーテルの構築に有用であるUllmann 縮合を利用して効率的に合成するとともに、いくつかのエラジタンニンの全合成を試みた。

Figure 1.



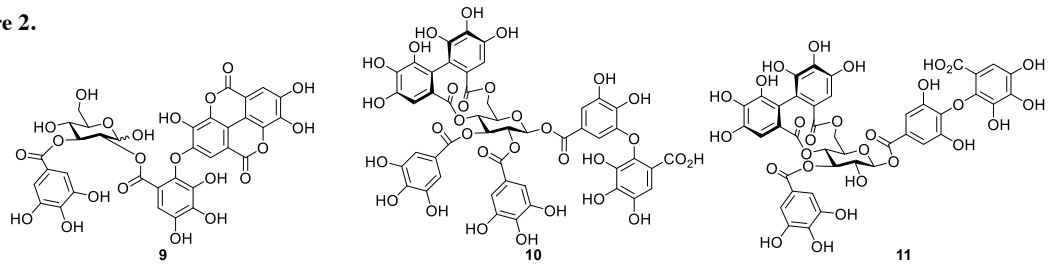
市販の没食子酸から容易に調製可能なフェノール体 (**4**) とブロモ体 (**5**) を用いたUllmann 縮合によって、ジアリールエーテル骨格を構築し、DHDG 誘導体 (**6**) へと導いた[1)]。また、同様にisoDHDG 誘導体 (**7**) とVAD 誘導体 (**8**) も適当な没食子酸誘導体を用いたUllmann縮合を行うことで合成した[2)]。(Scheme 1)

Scheme 1.



さらに、合成した誘導体を用いて、oenothein C (**9**), coriariin B (**10**) 及び nilotinin M3 (**11**) の全合成を目指した。(Figure 2)

Figure 2.



1) Shioe, K.; Ishikura, S.; Horino, Y.; Abe, H. *Chem*. *Pharm*. *Bull*., **2013**, *61*, 1308.

2) Abe, H.; Ogura, D.; Horino, Y. *Heterocycles*, **2017**, *95*, 131.

Construction of Diaryl Ether Using Copper and Total Synthetic Study of Ellagitannins

Haruka Imai, Daichi Ogura, Yoshiyasu Kato, Yoshikazu Horino, Hitoshi Abe

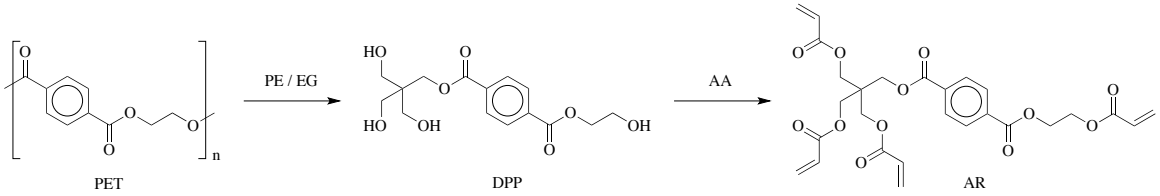
Department of Environmental Applied Chemistry, University of Toyama, Toyama 930-8555, Japan

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

G01 ペンタエリスリトールを用いて得られた PET 解重合生成物からのアクリレート樹脂の合成と光硬化、硬化物の評価

（神奈川工大工[1]・太陽インキ[2]）○高鳥謙[1]，中野貴博[1]，三枝康男[1]，槇田昇平[2]

【緒論】 我々はこれまでに、3 官能性のトリメチロールプロパン（TMP）を用いて PET を解重合し、生成した多価アルコールをアクリレート樹脂に誘導して、その光硬化性や硬化物の物性について評価してきた。[1)] 本研究では、さらに多くのアクリル酸残基を導入することを目指した。TMP の代わりに 4 官能性のペンタエリスリトール（PE）を用いて PET を解重合し、多価アルコールの混合物（DPP、式は一例）を得て、これをアクリレート化することでより多くのアクリル酸残基を有するアクリレート樹脂（AR、式は一例）へと誘導した。



【実験】 所定量の PET ペレット、PE とオクチル酸亜鉛（触媒）に反応を均一に保つために少量のエチレングリコール（EG）を加え、240℃で 5 時間かき混ぜることで解重合を行った。得られた DPP に所定量のアクリル酸（AA）、*p*-トルエンスルホン酸（酸触媒）と *p*-メトキシフェノール（重合禁止剤）を加え、120℃で所定時間かき混ぜることでアクリレート化を行った。これから一連の単離、精製操作を行い、未反応の AA、添加物と水を取り除き、メチルエチルケトンに溶解させて AR のワニスを得た。生成物の構造と AA 残基の導入量は ^{1}H NMR によって推定し、AR の熱硬化性等は TG/DTA を測定して評価した。実装試験として、得られた AR をクレゾールノボラック型樹脂とビスフェノール A 型エポキシ樹脂をメイン樹脂とするアルカリ現像型感光性ソルダーレジストに架橋剤として配合して、これらの光硬化性並びに硬化物の物性について、市販の TMP トリアクリレート（TMPTA）を架橋剤に用いた場合と比較して評価した。

【結果・考察】 解重合は、主に PET:PE=1:1（モル比）で行った。反応が化学量論に従うとすれば、どのような化合物が生成したとしても 1 分子あたりの水酸基の数の平均は 4 で、テトラオールが生成したと考えることができる。事実、生成物の ^{1}H NMR から解重合体が得られたことが確認できた。アクリレート化には DPP に対して 6 当量以上の AA を使って反応を行った。得られた AR の ^{1}H NMR から、多価アルコール 1 分子に導入された AA 残基の数を求めると、 6 当量の使用で 1.3 程度、9 当量を使用すると 1.9 前後と見積もられた。これらを窒素下で熱分析すると、DTA からは熱硬化に基づく発熱が 200-250℃で観察された。TG からは 400℃付近まで大きな重量損失が見られず、硬化物は高い熱耐性を持つことが確認できた。AR の実装試験を行い、それらの光硬化性並びに硬化物の物性について、既に上市されている TMPTA 架橋剤のリファレンスと比較した。光硬化性は、リファレンスが 200 mJ/cm^2 の露光量で硬化するのに対して、合成した AR では 600 mJ/cm^2 を必要とし、光感度では劣るものの、硬化物では鉛筆硬度は比較物を上回ること、はんだ耐熱性、耐薬品性、耐酸性、耐アルカリ性、機械強度でどれもリファレンス硬化物の優れた実用的性質に匹敵することが判明した。

1) 三枝康男，森下崚平，槇田昇平，第 65 回高分子年次大会，**65**，2Pc105（2016）.

Preparation and Photo-curing of Acrylate Resins from PET-depolymerized Products obtained by Using Pentaerythritol and Estimation of the Cured Resins

Ken Takatori, Takahiro Nakano, Yasuo Saegusa, and Syohei Makita

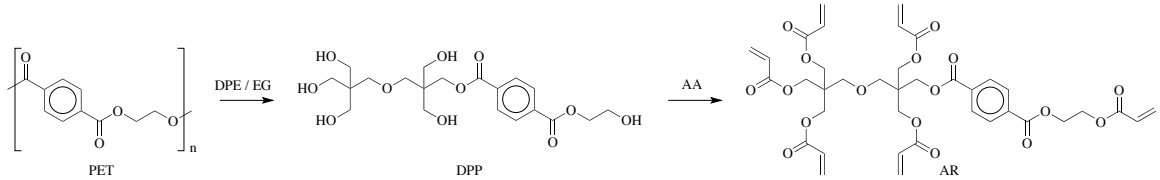
Department of Applied Chemistry, Kanagawa Institute of Technology, Kanagawa 243-0292, Japan

Tel: 046-291-3114, Fax: 046-242-8760, e-mail: saegusa@chem.kanagawa-it.ac.jp

G02　ジペンタエリスリトールを用いて得られた PET 解重合生成物からのアクリレート樹脂の合成と光硬化、硬化物の物性

（神奈川工大工[1]・太陽インキ[2]）○柳澤暢宏[1]，永井瑠威[1]，三枝康男[1]，槇田昇平[2]

【緒論】 当研究ではこれまでに、3 官能性のトリメチロールプロパンを用いて PET を解重合し、これをアクリレート樹脂に誘導して、その光硬化性や硬化物の物性について評価してきた。[1)] 本研究では、6 個の水酸基を有するジペンタエリスリトール（DPE）を用いて PET を解重合し、これよりさらに多くのアクリル酸残基を有するアクリレート樹脂（AR、式は一例）へ誘導して、その光硬化性並びに硬化物の物性について評価した。



【実験】 所定量の PET ペレットと DPE に、反応系を均一に保つために少量のエチレングリコール（EG）と触媒としてオクチル酸亜鉛（内容量全体に対して 0.5、1.0、3.0 wt-%）を加え、240℃で 5 時間かき混ぜて解重合を行った。得られた解重合生成物（DPP、式は一例）に所定量のアクリル酸（AA）、酸触媒として *p*-トルエンスルホン酸、重合禁止剤として *p*-メトキシフェノールを加え、120℃で 16 または 24 時間かき混ぜてアクリレート化を行った。反応終了後、一連の精製操作を行い、未反応の AA、添加物と水を取り除き、メチルエチルケトンに溶解させて AR のワニスを得た。AA 残基の導入量を ^{1}H NMR で求め、熱硬化性と耐熱性は TG/DTA で評価した。

【結果・考察】 EG を加えて解重合を行うことで、反応物が終始液状を保ち、均一に反応を進めることができた。生成物の ^{1}H NMR から、解重合体が得られたことが確認できた。1.0 wt-%の触媒を用いて解重合し、これに 24 時間アクリレート化反応を行って得られた AR の一例を挙げる。この ^{1}H NMR では、ベンゼン環のプロトン強度を 4 とした時に AA 残基のα-プロトン強度は 6 であった。このことは、解重合が化学量論に従って進行したとすれば、6 個の水酸基がいずれもアクリレート化されたことを示している。これらの反応では、用いた解重合触媒の量が少ないほど、またアクリレート化の時間が長いと AA の導入量が増した。これらの AR を熱分析すると、DTA からは熱硬化に基づく発熱が 200-250℃で観察された。TG からは 400℃付近まで大きな重量減少が見られず、高い耐熱性を持つことが確認できた。AR 2 試料（解重合触媒量：1.0 wt-%、アクリレート化時間：16、24 時間）の実装試験を行い、それらの光硬化性並びに硬化物の物性について、既に上市されているトリメチロールプロパントリアクリレート架橋剤のリファレンスと比較した。光硬化性として、光感度は、リファレンスが 200 mJ/cm^2 の露光量で硬化するのに対して、ここで誘導した AR では 400-500 mJ/cm^2 を必要とし、感度が低いことがわかった。塗膜物性として、硬化物の鉛筆硬度は、リファレンスが 7H であるのに対して、作成した AR ではどちらも 9H と、かなり高い硬度が計測された。これは AA 残基の導入量を多くしたことで架橋密度が増したためであろう。さらにはんだ耐熱性、耐薬品性、耐酸性、耐アルカリ性のいずれにも優れていることが明らかとなった。硬化物の引っ張り試験からは、破断点応力（破断強度）、破断点歪み（破断伸び）共にリファレンスを上回り、機械的性質に優れることもわかった。

1) 三枝康男，森下崚平，槇田昇平，第 65 回高分子年次大会，**65**，2Pc105（2016）.

Preparation and Photo-curing of Acrylate Resins from PET-depolymerized Products obtained by Using Dipentaerythritol and Estimation of the Cured Resins

Nobuhiro Yanagisawa, Rui Nagai, Yasuo Saegusa, and Syohei Makita

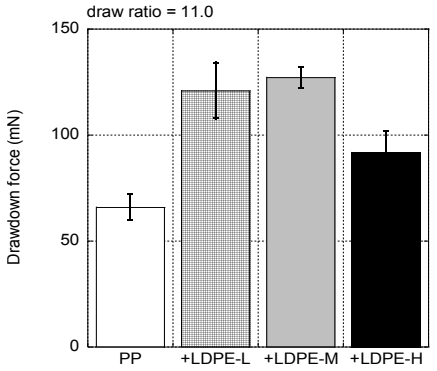
Department of Applied Chemistry, Kanagawa Institute of Technology, Kanagawa 243-0292, Japan

Tel: 046-291-3114, Fax: 046-242-8760, e-mail: saegusa@chem.kanagawa-it.ac.jp

G03　分岐ポリエチレンの添加によるポリプロピレンのレオロジー特性の制御

（北陸先端科学技術大学院大学）○藤井陽子，山口政之，プルカードパニター

ポリプロピレン（PP）は溶融状態における弾性に乏しく、成形加工時に問題を生じることがある。その為、特にドローダウン力と呼ばれる一軸延伸に必要となる力を高めることに対するニーズは強い。本研究では長鎖分岐構造であることが知られている高圧法低密度ポリエチレン（LDPE）を PP にブレンドし、そのレオロジー特性を評価した。特にドローダウン力の変化について検討を行った。実験には市販の PP と、剪断粘度の異なる 3 種類の LDPE を用いた。なお、190℃における剪断粘度は LDPE-H と PP が同程度、LDPE-M と LDPE-L は PP よりも低い。PP と LDPE を 70：30 の重量比率で溶融混合し、試料を得た。まず、相分離構造のサイズを SEM にて観測したところ、用いた LDPE の種類に依らず約 1～4μm程度の粒子径となることが判明した。また、毛管粘度計を用いてドローダウン力を測定したところ、最も剪断粘度の高い LDPE-H をブレンドすると最も低いドローダウン力を示すことが分かった（図１）。本結果は、我々の知る限りこれまで報告例がない。LDPE は伸長流動場においてひずみと共に粘度が急激に増加する伸長粘度のひずみ硬化性を示すことが知られている。その結果、変形初期はマトリクスの PP よりも低い伸長粘度を示すものの、変形と共にその差は小さくなり、やがて同じ粘度に至ると考えられる。そのような状態に至るまで低粘度の LDPE-L は大きく変形するが、高粘度の LDPE-H はほとんど変形しない（図２）。分散相粒子の大きな変形とその後の「硬化」は、剛直繊維分散系と同様の状況をもたらす。剛直繊維分散系では繊維間に存在するマトリクスの過剰変形により伸長粘度が大きく増加するが、本系でも同様の現象が生じたと考えられる。すなわち、低粘度 LDPE は大きく変形した後に「硬く」なる為、剛直繊維として振舞い、伸長粘度が顕著に増加する。



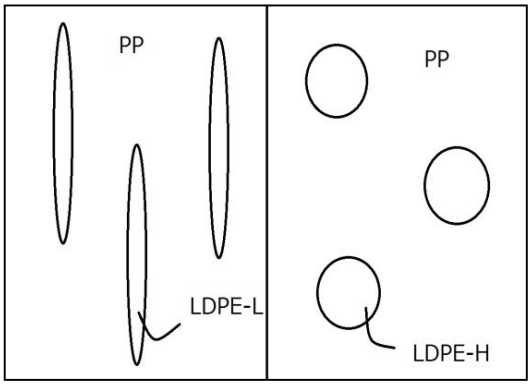


図１:PP と PP/LDPE(70/30)のドローダウン力　　**図２:延伸中の相構造のモデル図**

Control of rheological properties for polypropylene by addition of branched polyethylene

Yoko Fujii, Masayuki Yamaguchi, Panitha Phulkerd

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

Tel: 0761-51-1621, e-mail: m_yama@jaist.ac.jp

G04　ポリメタクリル酸メチルとポリカーボネートの相溶性

（北陸先端科学技術大学院大学）○伊達実宏，佐光巧，山口政之

ポリメタクリル酸メチル(PMMA)は高い光線透過率を示し、剛性に優れている。しかしながら耐衝撃性や耐熱性に改善が必要とされる。一方、ポリカーボネート(PC)は耐衝撃性や耐熱性に優れた高分子であるが剛性に劣る。このように PMMA と PC は相補的な性質を備えている。本研究では両試料をブレンドし、各々の優れた特長を活かす材料設計法の確立を目指す。

PMMA と PC のブレンドは一般的に相溶せず白濁してしまう。しかしながら、どちらかの試料を低分子量とすることで相溶なブレンドが得られる。そこで PMMA と PC 各々について分子量の異なる試料を準備し相溶性について調べた。用いた原材料の分子量を表 1 に示す。試料は二軸押出機を用いて 220℃で溶融混練をして得た。

各ブレンド試料の動的弾性率の温度依存性を図 1 に示す。

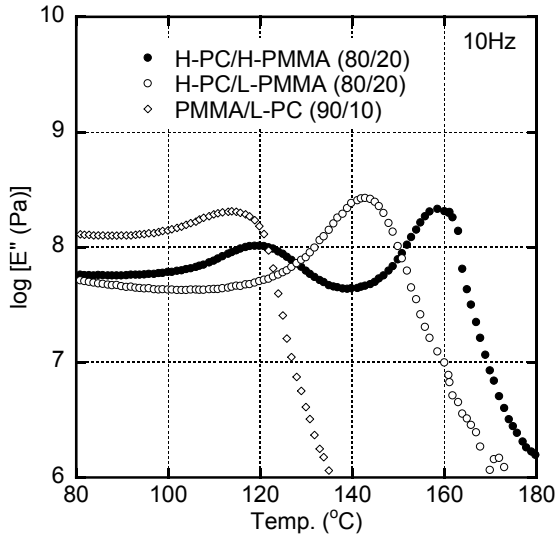


図 1 動的引張弾性率の温度依存性

表 1 ポリマーの平均分子量

高分子	Mn	Mw
H-PMMA	59000	120000
H-PC	28000	46000
L-PMMA	8900	15000
L-PC	4500	9800

どちらか一方の成分に低分子量試料を用いたブレンドはガラス転移に由来する損失弾性率のピークが単一であることから両ブレンド共に相溶していることがわかる。これらの試料は透明性に優れる。一方で PMMA、PC 共に高分子量の試料を用いたブレンドには 2 つのピークが観測される。また、不透明であり非相溶であると考えられる。

本結果より、低分子量の試料を用いると相溶な PC/PMMA ブレンドを作製できることが示された。

Effect of the molecular weight on the miscibility between poly(methyl methacrylate) and polycarbonate

Jitsuhiro Date, Takumi Sako, Masayuki Yamaguchi

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

Tel: 0761-51-1621, e-mail: m_yama@jaist.ac.jp

G05　リチウム塩を添加した極性高分子の動力学特性

（北陸先端大）○冨江翔太、津川直矢、山口政之

植物由来のプラスチックであるポリ乳酸（PLA）は生分解性やカーボンニュートラルの特性から包装容器としての利用が広まる一方、ガラス転移点（Tg）が低いためにその用途は限定されている。一般的に PLA の耐熱性は結晶化度を高めることで向上させることが多い。しかしながら、結晶化度が高くなると透明性を損なうことから、Tg を高めることが望ましい。このような状況の中、本研究室ではポリメタクリル酸メチル（PMMA）にリチウム塩を添加することでガラス転移点が上昇することを明らかにした。そこで本研究では、ポリ乳酸にリチウム塩を添加し、その動力学特性を評価した。

本研究では結晶性および非晶性ポリ乳酸（PLA）、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム（LiFMS）を用いた。溶融混練により LiFMS を PLA と混合し、圧縮成形で厚さ 300 μm のフィルムを作成した。

Fig. 1 に非晶性 PLA/LiFMS の固体粘弾性測定の結果を示す。LiFMS の添加により E” のピークが広くなり、長時間の緩和が観測された。PMMA/LiFMS の場合にはピーク幅は狭いまま Tg が向上しているので若干異なる結果ではあるが、少なくとも Tg の高い成分が出現している点では類似する結果となった。これは高分子内の双極子とリチウムイオンの強い相互作用に基づくセグメント運動の抑制が原因であると考えられる。

Fig. 2 に結晶性 PLA/LiFMS の DSC 降温曲線（降温速度 2 ℃/min）を示す。LiFMS の添加に伴い 100 - 120 ℃で観測された結晶化のピークが減少し、また、結晶化温度が低下した。このことから LiFMS が PLA の結晶化を阻害していることが明らかとなった。

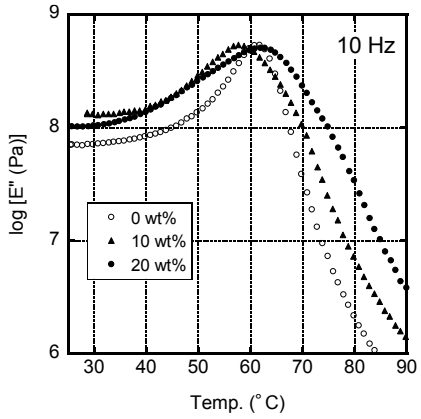


Fig. 1. Temperature dependence of dynamic tensile moduli for amorphous PLA with LiFMS.

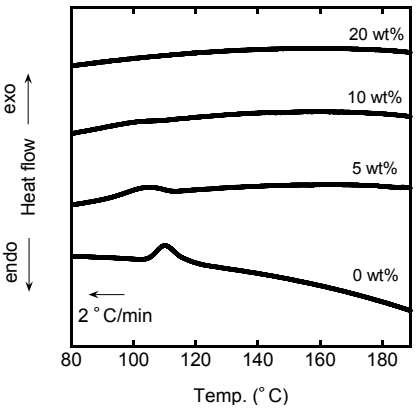


Fig. 2. DSC cooling curves at a cooling rate of 10 ℃/min for crystalline PLA with LiFMS.

Dynamic mechanical properties for polar polymers with lithium salt

Shota Tomie, Naoya Tsugawa, Masayuki Yamaguchi

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

Tel: 0761-51-1621, FAX : 0761-51-1149, e-mail: m_yama@jaist.ac.jp

G06　セルロースエステルの一次構造と加熱延伸による光学異方性の付与

（北陸先端科学技術大学院大学）○畑本和哉，近藤美咲，山口政之

高分子が配向すると、一般的に光学異方性を示す。その光学異方性を制御したフィルムは位相差フィルムとしてディスプレイに用いられている。本研究では、セルロースアセテート(CA)を対象とし、そのアセチル置換度が異なる材料を用いて、配向複屈折の詳細な挙動について検討した。特に、ガラス転移点を超えた温度での一軸延伸時の応力と複屈折の挙動について詳細に検討し、アセチル置換度が複屈折へ及ぼす影響を明らかにすることを目的とした。

試料として、アセチル置換度の異なる CA の溶液キャストフィルムを使用した。サンプル名末尾の数字はアセチル置換度を表す。例えば、CA2.9 はセルロースに存在する 3 つの水酸基のうちの 2.9 個がアセチル基に置換されたことを意味する。動的粘弾性の温度依存性を Figure 1 に示す。損失弾性率 E''のピーク温度より、各サンプルの T_g が明らかになった。また、アセチル化度の高いサンプルは T_g を超えても弾性率が低下せず、結晶化を生じていることがわかる。

CA2.9 の加熱一軸延伸における応力-光学同時測定の結果を Figure 2 に示す。5 秒後に変形を停止し、応力緩和中の複屈折も測定している。延伸中は応力-光学則に従い、応力、複屈折ともに増加する。また、延伸停止後、分子鎖の熱運動に伴う配向緩和のため、応力はただちに緩和する。しかし、複屈折は応力緩和後も大きな値を示すことが判明した。これは、結晶領域の複屈折が寄与しているためと考えられる。

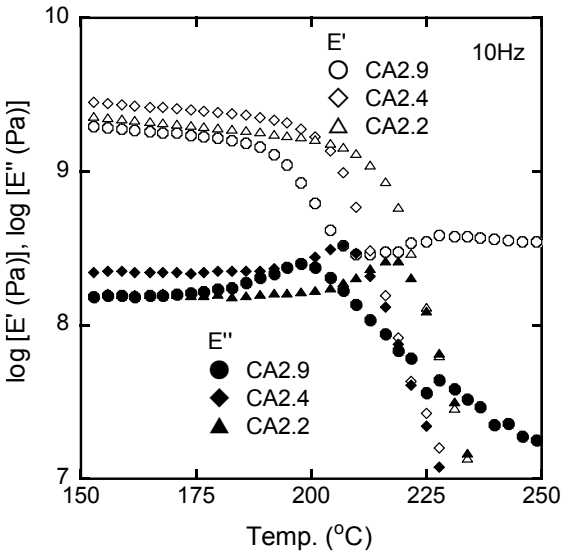


Figure 1 動的粘弾性の温度依存性

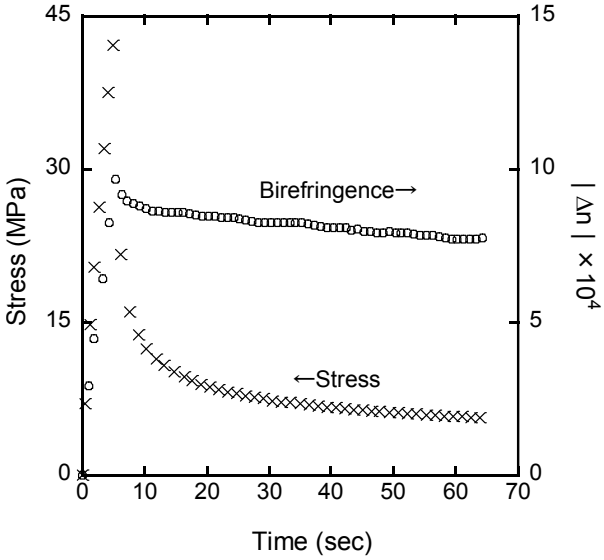


Figure 2 加熱一軸延伸および延伸停止後の応力と複屈折(歪み 0.5 で停止、サンプル CA2.9)

Control of optical anisotropy for cellulose ester with various ester contents

Kazuya Hatamoto, Misaki Kondo, Masayuki Yamaguchi
Japan Advanced Institute of Science and Technology, Ishikawa 923-1292, Japan
Tel: 0761-51-1621, e-mail: m_yama@jaist.ac.jp

G07　非相溶な高分子対におけるカーボンナノ粒子の偏在

（北陸先端大）○玉木翔悠，FAN BOWEN，山口政之

電子機器の普及に伴って導電性高分子への関心が高まっている．特に導電性材料であるカーボンナノチューブ (CNT) を汎用性プラスチック中に分散させて得られる導電性コンポジットは，その応用が進みつつあり今後の展開が期待されている．一方，CNT はコストパフォーマンスに劣ることが大きな欠点である．そこで少量の CNT と安価な高分子材料を用いて導電性高分子を創製することを目的として研究を行った．

高分子材料としてポリカーボネート (PC) と高密度ポリエチレン (分子量 4.9 万, PE), 超高分子量ポリエチレン (分子量 300 万, UHMWPE) を用いた．初めに多層 CNT を PC 中に混合し, PC/CNT (80/20) のコンポジットを調製した．さらに, PE または UHMWPE を PC/CNT/PE (UHMWPE) = 40/10/50 の重量比率になるように溶融状態で混合した．得られたブレンドを厚み 1 mm のフィルム状に圧縮成型し, 試験片とした．

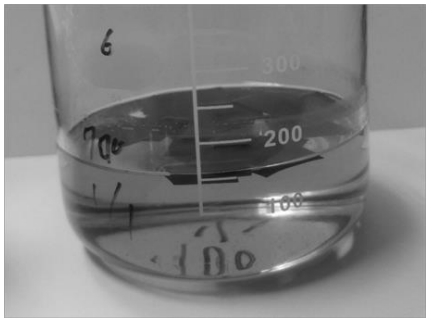


Fig. 1. クロロホルム中への浸漬実験

試験片をクロロホルム中に浸漬した (Fig. 1)．その結果, ほぼすべての PC は溶解したものの CNT は溶液中にほとんど分散しないことが明らかになった．すなわち, CNT は PE または UHMWPE 相中に偏在している．さらに SEM および動的粘弾性測定を行ったところ, いずれの系も共連続構造を形成していることが判明した (Fig. 2)．また, 表面固有抵抗を測定したところ UHMWPE 混合系は 3×10^2 Ω/sq. であり PE 混合系 (3×10^5 Ω/sq.) の値を大きく下回った．UHMWPE 中に CNT は拡散が進まず相界面に偏在したことに起因すると考えられる．すなわち, UHMWPE を用いることで導電性に優れた材料を得ることが可能になる．

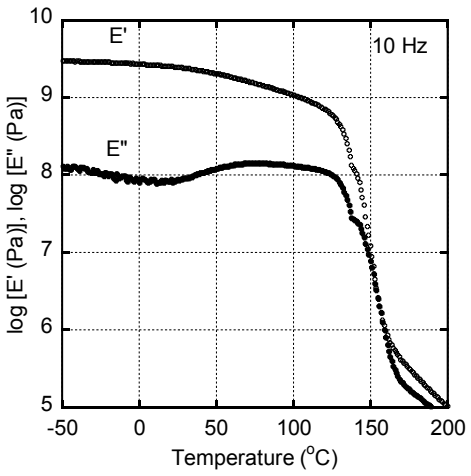


Fig. 2. PC/CNT/UHMWPE の動的粘弾性

Localization of carbon nanoparticles in an immiscible polymer pair
Kakeharu Tamaki, Bowen Fan, Masayuki Yamaguchi
Japan Advanced Institute of Science and Technology (JAIST)
1-1 Asahidai, Nomi, Isikawa 923-1292
Tel: 0761-51-1621, Fax: 0761-51-1149, E-mail: m_yama@jaist.ac.jp

G08　機械学習を用いたポリプロピレンの安定化

（北陸先端大院）　○北村 太志、中山 超、Anh T.N. Dao、谷池 俊明

【緒言】 製品としての高分子材料には、成形加工・使用時の酸化劣化を抑制する目的で抗酸化剤等の種々の安定化剤が配合されている。近年、樹脂の応用範囲の拡大やリサイクルへの要望が増す中、安定化剤の添加量を単純に増やす従来法では、品質と寿命を両立する要求に対応しきれなくなってきている。そこで、製品要求に応じた最適分子構造の開発や異なる安定化剤の配合による相乗効果の利用などが方策として考えられるが、安定化剤及び配合の有効性は材料の寿命計測を通してのみ評価可能であること、配合最適化には膨大な組み合わせ数の試験が必要になることが分野の最大の課題となっていた[1]。そこで本研究では、樹脂に対する安定化剤の配合探索手段として、機械学習とハイスループット化学発光イメージング（HTP-CLI）の併用を提案する。機械学習には遺伝的アルゴリズムを利用し、有効性の高い安定化剤配合の特徴を進化させていくことで、世代毎に配合の有効性（すなわち樹脂の寿命）を向上させていく。配合の有効性評価には、樹脂 100 検体の同時寿命評価が可能な HTP-CLI を用いる[2]。今回の発表では機械学習を用いた非経験的な安定化剤配合最適化が比較的短期間で実現可能であることを示す。

【実験】 商用の安定化剤 22 種類（フェノール系、リン系、硫黄系、アミン系、ハイパーブランチポリマー（ALH-64-OH, [3])）から、10 種類各 0.2 mg を無作為に選択することで（重複選択も可）配合を 10 パターン生成した。指定の 10 種類の安定化剤を 2-プロパノールで溶解させた後、ポリプロピレン粉末（3.5 g）に含浸させた。溶媒を留去した後、粉末を溶融混練し、フィルムに成形した。HTP-CLI を用いて 150°C、乾燥空気フロー8.0 L/min 下で加速試験を実施した。得られた化学発光の挙動から酸化誘導期（Oxidative induction time, OIT）を求め、配合の有効性の指標とした。OIT 値から求めた相対適合度をもとにルーレット法で親配合を選択し、世代交代を行った。

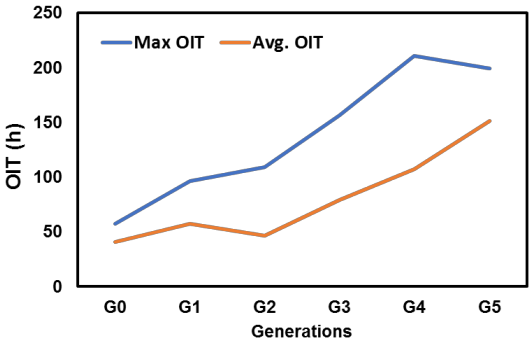


Figure 1. Evolution of maximum and average OIT values based on a genetic algorithm

【結果・考察】 HTP-CLI により、2000 日分の OIT を 50 日間の試験時間で取得した。**Figure 1** に示す通り、安定化剤に対する予備知識無しにもかかわらず、世代交代で 10 配合の内最大 OIT 値（Max OIT）、平均値（Avg. OIT）がそれぞれ 3.7 倍まで上昇した。当日は安定化剤配合の詳細と共に安定化剤の相乗効果に関する考察を発表する。

【参考文献】 [1] Y. Ohkatsu et al., *J. Jpn. Petrol. Inst., 54*, **2011**, 22. [2] N. Aratani et al., *Polym. Degrad. Stab.*, *121*, **2015**, 340. [3] 谷池 俊明ら, 特開 2012-224691.

Stabilization of polypropylene based on machine leaning

Taishi Kitamura, Koyuru Nakayama, Anh T.N. Dao, Toshiaki Taniike (Graduate school of advanced science and technology, Japan Advanced Institute of Science and Technology, Ishikawa, 923-1292, Japan)
Tel: 0761-51-163, Fax: 0761-51-1635, E-mail: s1610049@jaist.ac.jp

G09

ポリアミド6の結晶化とその制御

（北陸先端科学技術大学院大学）○佐藤優介，伊藤麻絵，山口政之
（山口大学）○前田修一

ポリアミド 6 は結晶性高分子として知られており、その優れた耐熱性と力学特性を背景にエンジニアリングプラスチックとして広い用途で使用されている。分子鎖間には強い水素結合が働き、その作用によって特性が大きく変化する。本研究では、ポリアミド 6 に塩を添加することにより水素結合を弱め、構造と諸特性に及ぼす影響を検討した。

ポリアミド 6 に臭化リチウムを 10 w%添加し、250 ℃で溶融混練を行った。得られたブレンドは圧縮成形により厚さ 300 μm のフィルムにした。冷却温度は 25 ℃である。

Fig. 1 に光線透過率の波長依存性を示す。可視光の波長領域全体で高い値を示しており、臭化リチウムの添加によって透明性に優れたフィルムが得られることがわかる。臭化リチウムの添加によって結晶性が低下したことが原因と考えられているが、X 線回折や DSC 測定からも本考察を支持する結果が得られている。Fig. 2 に動的粘弾性の温度依存性を示す。臭化リチウムの添加によって、ガラス転移温度が約 30 ℃上昇することが判明した。電離した臭化リチウムが、ポリアミド 6 のアミド基と相互作用し、セグメント運動を抑制していることが原因と考えられる。

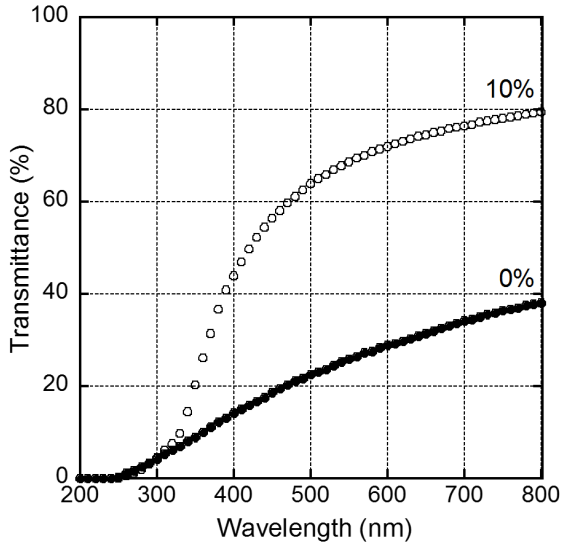


Fig. 1 Light transmittance of sample films with 300 μm thickness

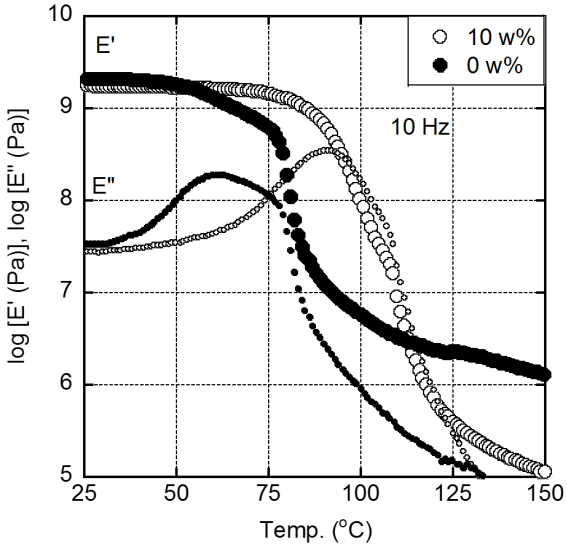


Fig. 2 Temperature dependence of dynamic tensile modulus at 10 Hz

---

Crystallization and its control of polyamide 6

Yusuke Sato[1)], Asae Ito[1)], Maeda Shuichi[2)] and Masayuki Yamaguchi[1)]

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

Tel: 0761-51-1621, Fax: 0761-51-1149, E-mail: m_yama@jaist.ac.jp

2) Yamaguchi University, 2-16-1 Tokiwadai, Ube, Yamaguchi 755-0097

G10 High-rate ion conduction via pendular like oscillation of anchored flexible filaments in covalent organic frameworks

（Japan Advanced Institute of Science and Technology）○Qing Xu, and Donglin Jiang

Polyethylene oxide (PEO)-based electrolytes are now attractive for solid-state batteries (SSBs), because of their excellent properties such as safety, mechanical properties, and flexibility. However, the highly crystalline tendency of PEO below glass transition temperature restricts a suitable temperature range and results in a low conductivity at room temperature. Various attempts have been made to address these problems by synthesizing PEO-based copolymers, composite polymers and crosslinking networks. However, the resulting electrolytes are still low in ion transport. Thus, preparing a polymer electrolyte to enable fast ion transport remains a challenge.

Covalent organic frameworks (COFs), as an emerging class of crystalline porous polymer, consist of ordered organic building blocks and are linked with robust covalent bonds. By virtue of the diversity of topology design diagram, the availability of building units and the accessibility of linkages, various COFs with different topologies, skeletons and pores have been designed and synthesized. The capability of designing lattice structures renders COFs able to design outstanding properties ranging from heterogeneous catalysis to gas absorption and energy storage. Especially, the aligned channels play vital role in loading proton carries and triggering excellent proton conductivity. The well-defined one-dimensional channels offer the straightforward path for ion diffusion.

Here, we report all-solid lithium electrolytes based on two-dimensional covalent organic frameworks in which the 1D pores enable the ordering of the oligoethylene oxide chains on the pore walls that provide a pathway for lithium ion conduction. The targeted COF (TPB-BMTP-COF) was synthesized by condensation of 1,3,5-tri(4-aminophenyl) benzene (TPB) and 2,5-bis ((2-methoxyethoxy) methoxy) terephthalaldehyde (BMTP) under solvothermal conditions. TAPT-DHTA-COF exhibits a high Barauner–Emmett–Teller (BET) surface of 1750 m^2 g^{-1}. It consists of mesopores with size of 3.0 nm, whereas the pore value is 0.96 cm3 g–1. In addition, TPB-BMTP-COF was thermally stable up to 300 °C under nitrogen.

The ion conductivity of LiClO4@TPB-BMTP-COF was evaluated by using impedence measurements of pallet samples. LiClO4@TPB-BMTP-COF exhibited a high conductivity of 6.9 $\times 10^{-3}$ S cm^{-1} at 100 °C. More importantly, the electrolyte shows excellent cyclic stability by retaining a value of 3.5 $\times 10^{-3}$ S cm^{-1} after continuous measurements at 100 ℃ for 24 h.

Qing Xu, Donglin Jiang

Japan Advanced Institute of Science and Technology (JAIST) 1-1 Asahidai, Nomi 923-1292, Japan

Tel: 761-51-1542, Fax: 761-51-1149, e-mail: djiang@jaist.ac.jp

G11 2D sp²-Carbon Covalent Organic Frameworks

(*Field of Environment and Energy, School of Materials Science, Japan Advanced Institute of Science and Technology*) ○Enquan Jin, Donglin Jiang

Advances in synthetic methods based on topologically-directed polycondensation make it possible to synthesize crystalline covalent organic frameworks (COFs),[1] a class of porous polymer composed of purely-organic components. Uniquely, COFs enable precise organization of π-units into ordered structures, giving rise to two-dimensional (2D) frameworks.[2]

Here we report the synthesis of a new COF by exploring reversible C=C formation reaction for the polycondensation. We conducted the polycondensation under solvothermal conditions and obtained crystalline porous π-conjugated COF in 85% yield. The COF was characterized by various analytical methods.

The COF exhibited extended π-conjugation over the 2D layers as revealed by electronic absorption spectroscopy. Upon iodine doping, the conductivity of COF was enhanced from 6.1×10^{-14} to 7.1×10^{-2} S m^{-1}. By using ESR measurements, we confirmed a strong ESR signal that appeared at $g = 2.003$ upon iodine doping. The drastic increase of the ESR intensity with iodine doping indicates that the generated carriers possess spin freedom. The observed ESR absorption line keeps a single component at the whole doping levels. Moreover, the linewidth and resonance field were almost constant regardless of the doping level. These results suggest that the COF confines the generated radicals at the π-knots and prevent non-radical bipolaron formation. We will present their detailed magneto properties.

2D sp^2-Carbon Covalent Organic Frameworks from *Enquan Jin,*

Donglin Jiang

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

Tel: 076-51-*1542*, Fax: 076-51-*1149*, e-mail: s1622011@jaist.ac.jp

G12　非相溶高分子間における低分子液体の移行現象

（北陸先端科学技術大学院大学）○森田　楓、猪俣俊紀、山口政之

異種高分子対の多くは非相溶であり、そのブレンドは相分離構造を形成する。このような相分離系ブレンドに第三成分として低分子液体を添加すると、低分子液体は各相に分配されて存在する。その分配状態は混合の自由エネルギー変化によって決定づけられる。また、混合の自由エネルギーに大きな影響を及ぼす相互作用パラメータは環境温度に影響を受ける。そのため、温度によって第三成分の分配状態は変化する可能性がある。本研究は、このようなブレンド系を見出すことを目的として行った。

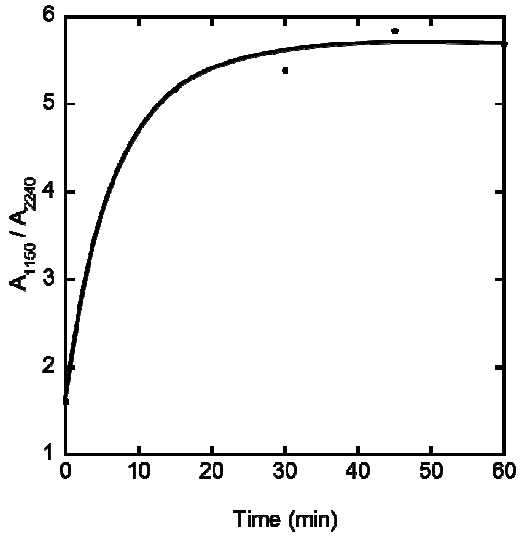


Fig.1 Growth curve of ATR intensity ratio

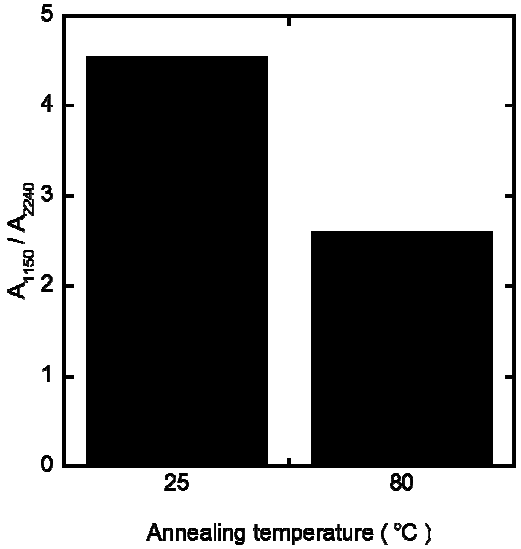


Fig.2　ATR intensity ratio of sheets after separation

試料は、ブタジエンゴム（BR）、イソプレンゴム（IR）、アクリロニトリルブタジエンゴム（NBR）であり、第三成分としてリン酸トリクレジル（TCP）を使用した。TCP を 10 重量部添加した異種ゴムシートを積層し、25 ℃または 80 ℃で熱処理した後に剥離し、ATR 法により TCP の移行状態を評価した。まず、室温での積層時間を変えて ATR を測定した結果、積層時間が 15 分を超えると TCP 量はほぼ一定値に達することが確認できた（Fig.1）。なお、A_{1150} は TCP に、A_{2240} は NBR に特有のピーク強度を示す。

さらに、TCP は IR や BR よりも NBR に移行しやすいことが判明した。NBR は IR および BR よりも溶解度パラメータが高く、TCP に近いことに起因した現象と考えられる。一方、IR と BR を積層しても一方向への明瞭な移行は観測されなかった。溶解度パラメータに大差がないためと考えられる。

積層温度の影響を調べたところ、80 ℃よりも室温の方が NBR 中の TCP 濃度は高いことが判明した。即ち、低温になるほど NBR への局在化が進む（Fig.2）。

Transfer phenomenon of low molecular weight liquid between incompatible polymers

Kaede Morita, Toshiki Inomata, Masayuki Yamaguchi

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

Tel: 0761-51-1621, e-mail: m_yama@jaist.ac.jp

G13 Hydroxide Anion Conduction in Ionic Covalent Organic Frameworks

(JAIST) ○Tao Shanshan, Xu Hong, Jiang Donglin

Hydroxide anion, the negative counterpart of proton in water, could serve as an active ion carrier in advanced fuel cells for electric power production but it suffers from limited mobility because of low diffusion coefficient and 17-fold-high weight compared to protons. Here we report that a crystalline porous covalent organic framework with ordered one-dimensional channels enables high-rate hydroxide anion transport. The frameworks were integrated with imidazolium-hydroxide anion salts on the channel walls in which the conductivity of hydroxide ions along the ordered chains reached 7.7×10^{-4} S cm^{-1} at 80 °C in water, which are four orders of magnitude higher than those of porous polymers reported. The hydroxide ion conduction requires low activation energy of 0.16 eV and occurs *via* a mechanism of proton hopping in the hydrogen network. These results suggest a new way based on crystalline porous covalent organic frameworks for designing anion-conducting materials. This insight provides a solid mechanistic base for the possibility of developing high-rate anion-conducting crystalline porous COF materials. With the structural diversity and designability of both skeletons and electrolyte walls, we envisage that covalent organic frameworks offer a new molecular platform for exploring anion conduction and chemical-electric energy conversions.

Tao Shanshan, Xu Hong, Jiang Donglin

School of Materials Science,Japan Advanced Institute of Science and Technology (JAIST) 1-1 Asahidai, Nomi 923-1292, Japan Tel: 076-51-1542, Fax: 076-51-1149, e-mail: djiang@jaist.ac.jp

G14 Angstrom-level molecular discrimination in covalent organic frameworks

（JAIST）○Ping Wang, Donglin Jiang

Separations using porous materials have the potential to reduce energy consumption significantly relative to conventional separation techniques.[1] Covalent organic frameworks (COFs) with aligned one-dimensional channels and permanent porosity are promising for separations.[2] However, their potentials for molecular discrimination remain to be developed.

Here, we report molecular discrimination in COFs, which combine crystallinity, stability and porosity and are synthesized via topology-directed polycondensation. The COF was synthesized by condensation of hexa-substituted triphenylene unit as the vertices with the di-substituted linkers at the edges. Its crystal structure was resolved by using X-ray diffraction measurements together with structural simulations, while its porous structure and microporosity are unambiguously characterized by using nitrogen sorption measurements. Notably, the COF provides trigon dual pore channels with pore size of 1.4 and 1.6 nm.

Based on the size exclusion effect of the triangular microporous structure, this COF achieves angstrom-level molecular discrimination that enables the absorbance of dye molecules with size of 1.5 nm but exclusion of analogues with size of 1.8 nm. The comparison of pore size distribution before and after gust molecular uptake reveals that the 1.6-nm channels involve in the uptake of 1.5-nm sized guest. This result further confirms the molecular sieve effect of the COFs for dye separation. Adsorption thermodynamics and kinetics studies reveal that, besides the distinct size-selective uptake performance, the COF also enabled efficient adsorption and rapid separation of two molecules with similar structures and dimensions.

1) E. Jin, M. Asada, Q. Xu, S. Dalapati, M. A. Addicoat, M. A. Brady, H. Xu, T. Nakamura, T. Heine, Q. Chen, D. Jiang, *Science* **2017**, *357*, 673.
2) N. Huang, P. Wang and D. Jiang, *Nature Reviews Materials*, **2016**, *1*, 16068.

Angstrom-level molecular discrimination in covalent organic frameworks
Ping Wang, Donglin Jiang
School of Materials Science, Japan Advanced Institute of Science and Technology (JAIST), Isikawa 923-1211, Japan
Tel: 076-151-*1542*, Fax: 076-151-*1149*, e-mail: s1622004@jaist.ac.jp

G15　新規固体ポリエステル合成触媒のハイスループットスクリーニング

（北陸先端大院）　○池田智博・馬場竜希・浜本拓哉・谷池俊明

【緒言】

ポリエチレンテレフタラート（PET）の合成用触媒として用いられる酸化アンチモンは、人体への毒性や環境汚染などの危険性からその使用が規制されつつある。代替触媒としてチタン系触媒が活性やコストの面で有望視されているが、安定性の低さやポリマーを強く黄色化させる欠点が問題となっている。1997 年に Acordis 社は、チタンアルコキシドとシリコンアルコキシドの共沈物としての TiO_2/SiO_2 固体重合触媒を初めて開発し[1]、固体触媒が分子触媒の安定性や着色性の欠点を改善する方策のとなり得ることを示した。一方で、粘度の高い塊重合中での分散性の低下は避け難く、分子触媒と比較したチタン当たりの活性の低さが課題として残された。他にもチタン系固体触媒の開発報告が幾つかなされているが[2-4]、未だに抜本的な改善には至っていない。

工業的な PET 合成は、概ねビス-2-ヒドロキシエチルテレフタラートのルイス酸触媒存在下での縮重合によって成され、副生物としてのエチレングリコール（EG）による解重合を抑制し分子量を増大させるためにエネルギー効率の悪い高温真空プロセスを必要とする。これまで我々は、TiO_2/SiO_2 系固体触媒の表面をアルキル基（例えばフェネチル基やドデシル基）で修飾することで、分散性やルイス酸性の改善による触媒活性の大幅な向上を報告してきた[5]。

そこで本研究では、さらに疎水性の高いと考えられるフルオロアルキル基で表面修飾を行い、触媒活性の更なる向上を目指した。従来の PET 合成用触媒の開発が、数時間に渡る触媒試験などを主因するスループットの低さに問題があった点を鑑み、本研究では独自に開発したハイスループットプロトコルを用いて検討を行った。試験管を用いた閉鎖系内での反応のために転換率約 40%にて反応は平衡に達するが、僅か数十分の重合時間での触媒活性の評価を可能とした[5]。

【実験】　24 連並列調製装置を用いて、各種アルコキシシランとチタンブトキシドから、共沈法により修飾 TiO_2/SiO_2 触媒（Ti/Si = 8/2 mol/mol）を調製した。窒素下でビス-2-ヒドロキシエチルテレフタラートと触媒を試験管に封入し、マイクロウェーブリアクター（CEM 社製 Discover SP）を用いてマイクロ波を 15 分または 30 分照射して重合を行った。生成物を 1,1,2,2-テトラクロロエタンとフェノールの混合溶液で溶かし、メタノールを加えて再沈殿を行った。ガスクロマトグラフィー（Agilent Technology 社製 7890B）を用いて、生成した EG を定量しモノマーの転換率を算出した。平衡に至るまでの反応速度を比較し触媒活性を評価した。

【結果・考察】　**Figure 1** に反応時間 15 分、30 分における修飾 TiO_2/SiO_2 触媒の活性試験の結果を示す。反応時間 15 分では、ドデシル基やフルオロ基、トリフルオロプロピル基、ノナフルオロヘキシル基で修飾した TiO_2/SiO_2 触媒が転換率約 25%と高い活性を示した。反応時間 30 分では、前記の触媒に加えてフェニルエチル基やペンタフルオロフェニル基で修飾した TiO_2/SiO_2 触媒が転換率約 40%（平衡状態）を与え、高い活性を持つことを示した。フルオロアルキル基修飾触媒の高い活性は、その疎水性による分散性の向上のみならず、逆反応を進行させる EG の活性点への吸着阻害に起因すると考えられた。当日は Ti:Si 比の異なる触媒のスクリーニング結果や活性の高かった触媒に対する開放系容器での２次スクリーニング結果も合わせて報告する。

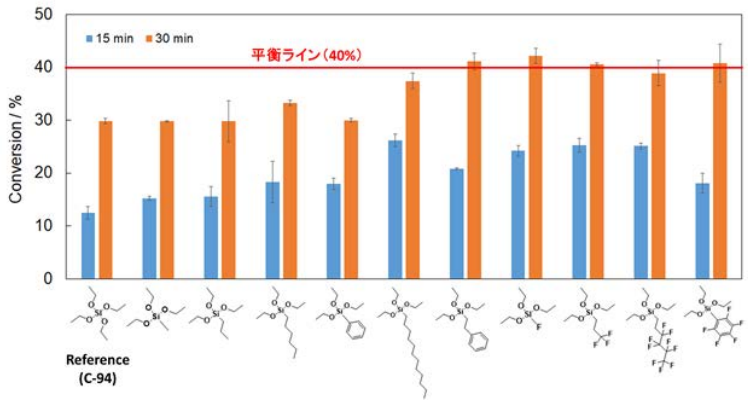


Figure 1.　Catalytic test results for various modifiers

【参考文献】[1] M. Martl *et al.*, US Patent 5 684 116, **1997**. [2] K. Tabata *et al.*, US Patent 20140073758, **2014.** [3] Y. Fujimori, S. Anno, M, Nukui, US Patent 6 500 915 B1, **2002**. [4] T. Ohmatsuzawa *et al.*, US Patent 6 451 959 B1, **2002**. [5] 浜本 拓哉，諸寄 卓之，谷池 俊明，*第 63 回高分子学会年次大会予稿集*, **2014**.

High-throughput screening for titanium-based various solid catalysts

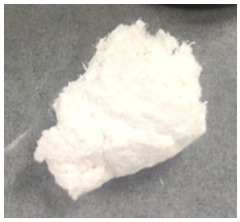
Tomohiro Ikeda, Ryuki Baba, Takuya Hamamoto, Toshiaki Taniike (Graduate school of advanced science and technology, Japan Advanced Institute of Science and Technology, 1-1 Asahidai, Nomi, Ishikawa 923-1292)
Tel: 0761-51-1630, Fax: 0761-51-1635, E-mail: s1610007@jaist.ac.jp

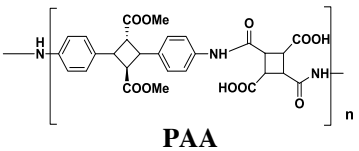
G16

Thermal degradation and stabilization of biobased polyamic acid and polyimide from 4-aminocinnamic acid photodimer

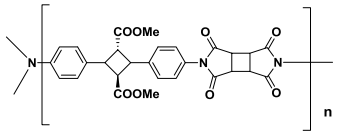
(Japan Advanced Institute of Science and Technology) ○Thanh Nhat Nguyen, Tatsuo Kaneko, Toshiaki Taniike

The development of high-performance bio-based polymers is indispensable for the establishment of a sustainable low-carbon society. Recently, we have successfully synthesized a new bio-based polyamic acid (PAA) and polyimide (PI) from bioavailable aromatic diamines, which are photodimers of 4-aminocinnamic acid derived from genetically manipulated *Escherichia coli*. These novel materials exhibited great thermal and mechanical properties. However, before the attempts at commercialization, the lifetime of these new bio-based PAA and PI as well as their thermal degradation mechanism should be carefully studied and evaluated. Herein, the thermal degradation of a new bio-based PI has been thoroughly investigated under oxidative atmosphere at high temperature using thermo gravimetric analysis (TGA), chemiluminescene (CL), IR spectroscopy, and mechanical test. TGA result of bio-based PI exhibited a typical mass loss for the auto-oxidation of polymer. In order to explore the degradation mechanism of the synthesized PI, the IR spectroscopic variation during the degradation process was obtained and analyzed using a spectral expression of correlation coefficients. In addition, CL of biomass polyimide was recorded and compared with PAA. CL emission of PAA developed without any induction time, and the maximum intensity was observed after a certain period, whereas the CL intensity from PI degradation decayed monotonously from initial values at different temperatures. Moreover, the introduction of stabilizer packages significantly enhanced the thermal stability of PAA and PI, which is evidenced by CL and mechanical test, further implying that these materials are promising in industrial applications.





PAA



PI

Thermal degradation test

- Typical thermal behavior for auto-oxidation of polymer by TGA
- No induction time of PI compared to PAA by CL
- Thermal degradation mechanism by IR spectroscopy
- Improved thermal stability by stabilizers

Thermal degradation and stabilization of biobased polyamic acid and polyimide from 4-aminocinnamic acid photodimer

Thanh Nhat Nguyen, Tatsuo Kaneko, Toshiaki Taniike

Japan Advanced Institute of Science and Technology (JAIST)

1-1 Asahidai, Nomi, Ishikawa, 923-1292, Japan

TEL: +81-761-51-1630, FAX: +81-761-51-1635

G17

超臨界二酸化炭素を用いた PP/Al_2O_3 ナノコンポジットの分散及び放熱特性の改善

（北陸先端大院）○橋本優哉，Bulbul Maira，谷池俊明

【緒言】ポリマーナノコンポジットとはナノサイズのフィラーをポリマーに分散させた材料を指し、少量のフィラーの添加によって劇的な物性改質や機能の追加が見込まれる。工業的な観点からポリプロピレン（PP）ナノコンポジットが注目されているが、化学活性の低い PP は無機フィラーとの相溶性が低くフィラーの均一分散が困難である。代表的な分散技術として、相溶化剤の添加やフィラーの有機表面修飾などが挙げられるが、添加物による酸化劣化の促進、界面での軟化や可塑化効果などの副次効果のため、期待されるほどの効果は得られていない[1,2]。当研究室は、重合後に得られる PP 粉末（リアクターグラニュール）の細孔中に金属アルコキシドを含浸させ、これを溶融混練中に金属酸化物あるいは金属水酸化物へ化学変換する新たな *in-situ* ナノコンポジット化法を開発した[3]。ナノサイズの細孔に閉じ込められたフィラー前駆体が、溶融混練過程で再凝集する前に固体へと化学変換されることで、分散剤を添加することなくナノ粒子が高度に分散したナノコンポジットを得ることが可能である。本研究では、含浸溶媒である有機溶媒の代わりに高浸透性・溶解性を併せ持つ超臨界二酸化炭素（$scCO_2$）を用いることで PP 深部への金属アルコキシドの均一含浸を達成し、より高い分散と機能性のさらなる改善を目指した。

【実験】窒素下で耐圧容器に PP 粉末、金属アルコキシド（$Al(OiPr)_3$）、安定化剤（AO-50）、塩基性触媒（LA-77）を加え、超臨界二酸化炭素発生装置を用いて PP の細孔中に $Al(OiPr)_3$ を含浸させた。共溶媒としての toluene の存在下で $Al(OiPr)_3$ を含浸させた試料も調製した。含浸後の粉末をガラス瓶に移し、オーブンで水蒸気処理を行うことで $Al(OiPr)_3$ を加水分解させた。水蒸気処理後の粉末を、二軸押出混練機（Micro Compounder IM5, Xplore）を用いて溶融混練し、ナノコンポジットを溶融プレスにより厚さ 100 μm のフィルムに成形した。

【結果・考察】**Figure 1** に調製した PP/Al_2O_3 (10 wt%)の TEM 画像を示す。Toluene を含浸溶媒として用いて調製した 1a は約 80 nm のナノ粒子が比較的均一に分散している。一方、$scCO_2$ のみを用いて調製した 1b では 200 nm 以上の粗大な凝集体が観測された。これは $Al(OiPr)_3$ が $scCO_2$ にほとんど溶解せず、細孔中に含浸されなかったためである。1c,d は toluene をそれぞれ 1.0, 2.5 mL 共溶媒として加えて調製したサンプルである。どちらも粒径が約 80 nm の Al_2O_3 を与え、分散性も向上した。一方、toluene を 5.0 mL 加えた場合(1e)、分散性はむしろ悪化した。これは toluene の量が多いと減圧時に細孔に含浸した $Al(OiPr)_3$ が溶出するためである。以上より、共溶媒として toluene を加えることで $Al(OiPr)_3$ の溶解性が向上し、$scCO_2$ による含浸の深度が改善することが分かった。

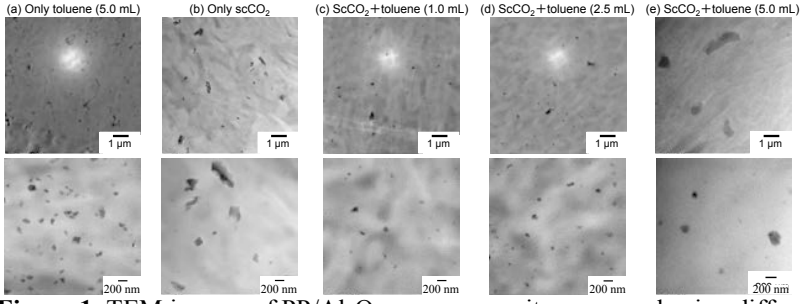


Figure 1. TEM images of PP/Al_2O_3 nanocomposites prepared using different impregnation solvents.

【参考文献】

[1] S. Morlat, B. Mailhot, D. Gonzalez, J.L. Gardette, *Chem. Mater*. **2004**, *16*, 377.
[2] Z.M. Wang, H. Hong, T.C. Chung, *Macromolecules* **2005**, *38*, 8966.
[3]谷池 俊明, 寺野 稔, 特願 2014-265887.

Improvement of dispersion and heat radiation characteristics of PP/Al_2O_3 nanocomposites using supercritical carbon dioxide

Yuya Hashimoto, Bulbul Maira, Toshiaki Taniike (Graduate school of advanced science and technology, Japan Advanced Institute of Science and Technology, Ishikawa 923-1292, Japan)
Tel: 0761-51-1635, Fax: 0761-51-1635, e-mail: taniike@jaist.ac.jp

G18

Imine Linked Covalent Organic Frameworks Constructed by One-Dimensional Polymer Chains

（JAIST）○Chao Yang, Shanshan Tao, Lipeng Zhai, Juan Li, Xiaobin Zhang, Yoshifumi Oshima, Qiuhong Chen, Donglin Jiang*

Covalent organic frameworks (COFs) are a class of crystalline porous polymer that enables the integration of organic units into lattice structures with inherent pores. The construction of the COFs lattice has been successfully explored for two-dimensional (2D) covalent sheets and three-dimensional (3D) covalent networks. These 2D and 3D architectures are determined by the topology diagram in which the geometry of the building blocks and their matchings are key to the dimensionality of the resulting covalent polygon skeletons. Owing to the diversity of building blocks, these 2D and 3D COFs have shown great potential for designing crystalline porous materials that are promising for applications in different fields. However, one-dimensional (1D) polymer chain is very difficult to construct crystalline COFs so far.

Here, we report the design and synthesis of various imine linked PyTTA-TPDA, BATD-TPDA, PyTTA-PTPDA and BATD-PTPDA COFs through condensation reaction under solvothermal conditions in high yields. The novel structures of these COF was confirmed by various experimental and computing simulation methods.

In contrast to the conventional 2D and 3D COFs, these COFs consist of 1D rigid organic chains that are further organized by non-covalent interactions rather than covalent bonds or coordinated interactions. Notably, these new COFs exhibited high crystallinity and large BET surface areas of over 900 $m^2 g^{-1}$ with uniform pores of discrete size.

Imine Linked Covalent Organic Frameworks Constructed by One-Dimensional Polymer Chains

○Chao Yang, Shanshan Tao, Lipeng Zhai, Juan Li, Xiaobin Zhang, Yoshifumi Oshima, Qiuhong Chen, Donglin Jiang*

Field of Energy and Environment, School of Materials Science, Japan Advanced Institute of Science and Technology (JAIST), 1-1 Asahidai, Nomi 923-1292, Japan

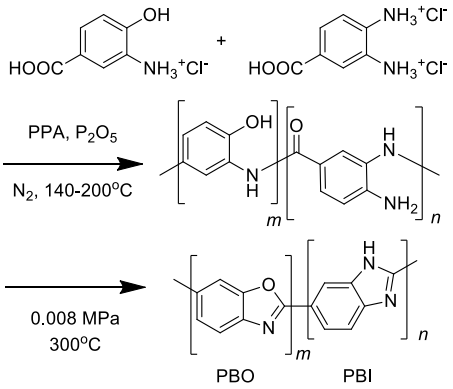
Tel: 0761-51-1542, Fax: 0761-51-1149, e-mail: s1620435@jaist.ac.jp

G19 バイオ由来高性能ポリアゾール型プラスチックの合成と構造物性に関する研究

北陸先端大環境エネルギー　○渡邊　真人, Md Asif Ali, 金子 達雄

【緒言】低炭素社会構築に必須のバイオプラスチックには耐久性が求められているが、高耐久性プラスチックの一つとしてポリベンズアゾールが挙げられる。放線菌の一種である *Streptomyces griseus* により生合成される芳香族アミノ酸の 3-amino-4-hydroxybenzoic acid (3,4-AHBA)[1)]はポリベンズオキサゾール(PBO)の原料として知られているが、得られる poly(2,5-benzoxazole)は剛直性が高く加工性に問題がある。こうした背景から 3,4-AHBA からポリベンズイミダゾール(PBI)の合成に着眼点を置いた。PBI は PBO の構造的特徴に加え、構造中の水素結合と鎖軸対称性が高いため、PBO よりも高強度、高耐熱性が期待されている。また、構造内にイミン(-NH)を有しているため PBO と比較すると比較的溶解性が高いことが知られている。そこで本研究では、3,4-AHBA 由来の PBO と PBI を共重合化することにより、ポリマー鎖全体の剛直性を制御することで、高強度高耐熱性を維持したまま、成型加工性のあるバイオスーパーエンジニアリングプラスチックの合成を目的とした。

Scheme 1. Synthesis of PBO/PBI



【実験】3,4-AHBA から水酸基をアミンに置換するスマイルス転位を活用して 3,4-diaminobenzoic acid dihydrochloride (3,4-DABA/2HCl) を合成した。次に、直接重合法であるポリリン酸直接重合法により目的とする PBI と PBO の共重合体の前駆体のポリアミドを窒素雰囲気下、140-200 °C の条件で合成し、これを Trifluoroacetic acid(TFA)に約 60 °C で加熱溶解させ、Cast 法によってフィルムを作成した。作成したフィルムは 300 °C で加熱し、真空オーブン下で、環化反応を誘発させることで PBO/PBI 共重合体を合成した(Scheme 1.)。

【結果と考察】合成された PBO/PBI 共重合体の構造は、固体 NMR および FT-IR スペクトル分析によって確認された。合成された PBO/PBI の 10%重量減少温度（T_{d10}）は熱重量測定装置(TGA)によって記録され、約 629 °C であった。前駆体 PBO/PBI および PBO/PBI の機械的強度およびヤング率は、それぞれ 153MPa, 35MPa および 3.8GPa, 2GPa という高い値を示した。また 3,4-AHBA 由来の PBO, PBI 単重合体と比較し溶解性も向上した。以上の結果から高強度・高耐熱性且つ溶解性を持つバイオプラスチックの合成を達成した。

【謝辞】: 本研究は JST CREST (JPMJCR13B3)のもとで行われた。

[1] S. Horinouchi, et al. *J. Biol. Chem.*, 281, 36944-36951 (**2006**) .

Synthesis and structural properties of bio-based high performance polybenzazole type plastics

Makoto Watanabe, Md. Asif Ali, Tatsuo Kaneko (Graduated School of Advanced Science and Technology, Japan Advanced Institute of Science and Technology (JAIST), 1-1 Asahidai, Nomi, Ishikawa, 923-1292, Japan)

Tel: +81-761-51-1631, Fax: +81-761-51-1635, kaneko@jaist.ac.jp

G20

O-アシル化リグニンの合成とその熱的性質

（福井工大・環境情報）○宇佐見拓哉、内山颯士、横内雅之、佐藤彰芳、
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化及びベンゾイル化誘導体を合成した。さらに、その熱的性質についても研究した。

２．実験

アルコリシスリグニン(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、加熱撹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、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検討した。また、AL のベンゾイル誘導体(BzAL)は、無水安息香酸－ピリジン系を用いる常法によって合成した。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 ℃/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 *p*-トルエンスルホン酸を触媒として反応させ、AcAL を合成した。触媒として用いた、*p*-トルエンスルホン酸を除去するために、得られた AcAL を、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。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。また、BzAL の化学構造についても FTIR スペクトルによって確認した。

さらに、AL、AcAL 及び BzAL 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 85.7°C、AcAL のそれは 55.4°C 及び BzAL のそれは 77.6°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、水酸基がアシル化されると、水素結合が形成されないためと考えられる。また、AcAL と BzAL の T_g 値の違いは、より嵩高いベンゾイルがリグニン分子に導入されたために、主鎖の分子運動性が抑制されたと考えられる。

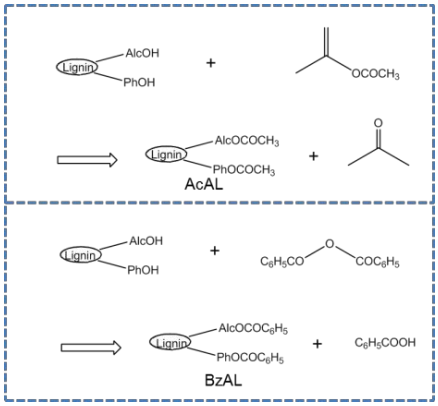


Fig. 1. Synthetic scheme of AcAL and BzAL.

Synthesis and Thermal Properties of O-Acylated Lignin.

Takuya Usami, Hayato Uchiyama, Masayuki Yokouchi, Akiyoshi Sato, and Shigeo Hirose, Department of Environmental and Food Sciences, 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

G21

シリンギル型ビフェニル構造を有するエポキシ樹脂の合成と熱的性質

（福井工大・環境情報）○永井省伍、水口未瑞希、コウジョム、
廣瀬重雄

1. 緒言

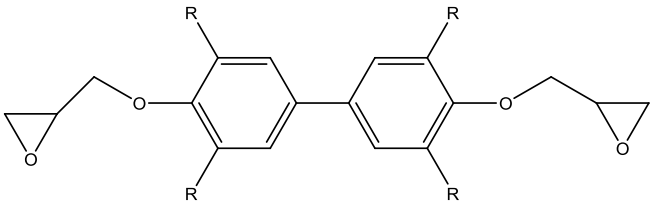
従来、化学製品は主に石油などの化石資源を原料として製造されている。しかし、近年においては、更新可能なバイオマスを化学原料とする生産システム、いわゆるバイオリファイナリーに関する研究開発が活発化している。本研究においては、バイオリファイナリーシステムにおいて、副産物として大量に排出されるリグニンの有効利用をめざす。すなわち、リグニンを分解して得られるフェノール類から、ビスフェノールを合成し、これらを原料として、高性能エポキシ樹脂に転換することを目的とする。このため、得られたエポキシ樹脂について、その化学構造と熱的性質との関係を明らかにするための基礎となる研究を行った。

２．実験

まず、4,4’-ジヒドロキシ-3,3’,5,5’-テトラメトキシビフェニル(HMOB)を 2,6-ジメトキシフェノールから合成した。さらに、HMOB をエピクロロヒドリンと反応させて、HMOB のジグリシジルエーテル(HMOBDGE, **1**)を合成した。得られた HMOB 及び HMOBDGE の化学構造は、赤外吸収スペクトル(IR)及び^{1}H核磁気共鳴(NMR)スペクトルによって確認した。FTIR スペクトルの測定には、Perkin-Elmer 製 Spectrum One を用いた。NMR 測定には、JNM-AL400FT 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 5 ℃/min で測定した。

3. 結果と考察

HMOB 及び HMOBDGE(1)の化学構造は、FTIR スペクトル及び NMR スペクトルによって、確認した。IR 及び NMR スペクトルには、化合物の化学構造に帰属されるピークが観察され、目的の化合物が合成されたことが分かった。また、HMOBDGE の比較物質として、置換基としてメチルを有する 4,4’-ジヒドロキシ-3,3’,5,5’-テトラメトキシビフェニル(HMEB)ジグリシジルエーテル(HMEBDGE, **2**)を用いて、DSC によって、熱的性質について検討を行った。熱的性質に与える置換基の影響について考察したので、その結果について報告する。



1. R = OCH_3,　　2. R = CH_3

Synthesis and Thermal Properties of Epoxy Resins Derived from Bisphenols with Syringyl Structure. Shogo Nagai, Mizuki Mizuguchi, Jomu Kou and Shigeo Hirose. Department of Environmental and Food Sciences, 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.

G22 縮合型タン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・環境情報）○廣瀬裕宇、田中壱成、長房孝樹、中村成孝、廣瀬重雄

1. 緒言

樹木の樹皮には、タンニンと総称されるポリフェノール成分が多量に含まれている。樹皮は木材の製材残廃材の中で最も利用率が低いことが報告されている。本研究においては、縮合型タンニンに注目し、これを原料として付加価値の高いエポキシ樹脂に転換することを目的とした。

2. 実験

タンニン試料として、市販品の樹皮タンニンを使用した。低分子分画を得ることを目的として、市販タンニンのエタノール可溶部を抽出し、精製タンニンを得た。精製タンニンのキャラクタリゼーションとして、水酸化含有率（OHV）、化学構造解析、分子量、分子分布等について検討した。なお、上記のキャラクタリゼーションにおいては、アセチル化タンニンを別途調製して、これを実験に供した。FTIR スペクトルの測定には、Perkin-Elmer 製 Spectrum One を用いた。1HNMR 測定には、Bruker Biospin 製 AVANCE400 を使用した。ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)測定には、日本ウォーターズ製 Aliacce2695XE 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 を使用した。

3. 結果と考察

滴定法により定量したタンニン（図１）の全水酸基含有率は 12.2mmol/ｇであった。また、アセチル化タンニンのＮＭＲスペクトル解析によって定量した、フェノール性水酸基含有率は 8.82 mmol/ｇ及びアルコール性水酸基含有率は 3.38 mmol/ｇであった。またアセチル化タンニンをゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより分析したところ、数平均的分子量Ｍｎは 1190、重量平均分子量Ｍｗは 1420、Ｍw/Ｍｎは 1.19 であった。この結果から、エタノール抽出によって、分子量が比較的低い分画を得ることが可能であることが分かった。グリセリン(G)及びビスフェノールＡ(BPA)のエポキシ化合物(DGE)をタンニンで硬化した樹脂の合成条件について検討し(図 2)、さらに熱的性質について、DSC を用いて検討した結果に関しても報告する。

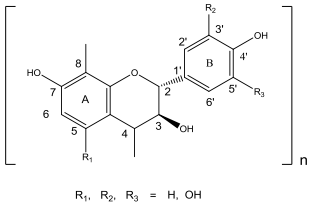


Fig. 1. General chemical structure of condensed tannin.

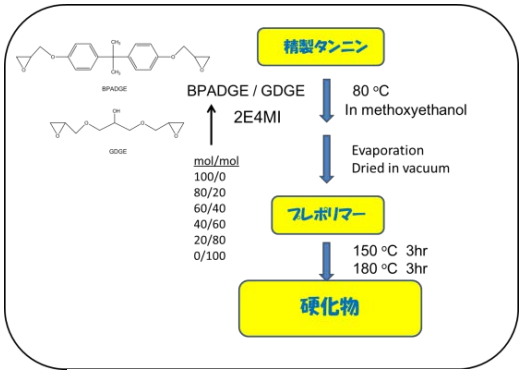


Fig. 2. Preparation of cured resins.

Synthesis and Thermal Properties of Epoxy Resins Cured with Condensed Tannin.

Yu Hirose, Issei Tanak, Masataka Nakamura, Koki Nagafusa, Shigeo Hirose, Department of Environmental and Food Sciences, 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.

G23 リグニンの部分エステルカルボン酸誘導体を硬化剤とするエポキシ樹脂硬化物の合成と熱的性質

（福井工大・環境情報）○足立卓弥、北川絵理、槇本武将、松井泰人、
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。リグニン分子中のアルコール性水酸基を選択的に反応させエステルカルボン酸誘導体を合成し、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て、得られたエポキシ樹脂硬化物について、示差走査熱量測定(DSC)によって、硬化物の熱的性質を検討した。

２．実験

アルコリシスリグニン(AL)と無水コハク酸(SAH)を触媒チタン(IV)テトラキス(2-エチル-1-ヘキサノラート)下で反応させ、AL の部分エステルカルボン酸誘導体 (P-AAL)を合成した。赤外吸収スペクトル(FTIR)において観察された吸収ピークを特定の官能基に帰属させることで AL のアルコール性水酸基と無水コハク酸が選択的に反応したことを確認した。得られた P-AAL を硬化剤として用い、水添ビスフェノール A ジグリシジルエーテル(HBPADGE)及びビスフェノール A ジグリシジルエーテル(BPADGE)から硬化物を調製した。 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 ℃/min で測定した。

３．結果と考察

AL のアルコール性水酸基と無水コハク酸を Ti(Ⅳ)触媒の存在下で選択的に反応させた。FTIR スペクトルから、Fig. 1 に示すように AL から P-AAL が合成されたことを確認した。さらに、エポキシ基を持つ HBPADGE と BPADGE の比率を変えて硬化物を合成した。

さらに、硬化物の熱的性質について DSC によって検討した。硬化物のガラス転移温度(T_g)は、BPADGE 含有率の増加に伴って、増大した。これは、より剛直な化学構造を有する BPADGE の含有率の増加に伴って、架橋点間に存在するポリマー鎖の運動性が抑制されることを示唆している。

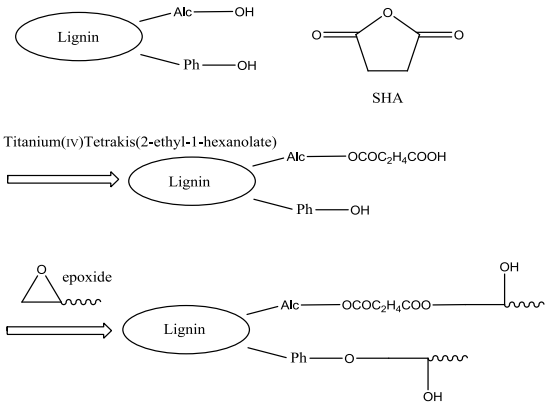


Fig. 1. Synthetic scheme of the cured epoxy resins derived from P-AAL.

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

Takuya Adachi, Eri Kitagawa, Tatsuyuki Makimoto, Yasuto Matsui and Shigeo Hirose, Department of Environmental and Food Sciences, 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

G24

Preparation of LC Sacran Scaffolds for Controlled Cell Orientation

Saranyoo Sornkamnerd, Kosuke Okeyoshi, Maiko K. Okajima, and Tatsuo Kaneko

Guidance of cell orientation is one of most challenging objective of scaffolding materials. However, the control of cell orientation is difficult, liquid crystalline (LC) polymer is one alternative strategy have been possible using. Sacran, polysaccharide extracted from *Aphanothece sacrum*, is attractive LC polymer for scaffolding material due to renewable, biocompatibility, and composed of glycosaminoglycan which is abundant structural components of the extracellular matrix. In this study, we fabricated scaffold using sacran LC polymer with micro-patterned surface. Firstly, sacran solution was casted on a polystyrene mold with micro-patterned surface and the dried film was annealed at 120 °C for 6 h to introduce cross-linking points. The film was immersed in deionize water for micro-pattern hydrogel scaffold. This scaffold showed anisotropic swelling on micro-patterned structure, one part showed high swelling while other part showed low swelling. Result fibroblast L929 cell culture on this hydrogel revealed uniaxial of cell orientation, which effected by swelling behavior of the LC polymer chains expansion. Whereas hydrogel without micro-patterned surface could not show such a uniaxial orientation of L929 cell adhered. Such cell orientation may lead to the development of a tissue engineering scaffold for creating oriented muscle tissue.

Preparation of LC Sacran Scaffolds for Controlled Cell Orientation

Saranyoo Sornkamnerd, Kosuke Okeyoshi, Maiko K. Okajima, and Tatsuo Kaneko

Energy and Environment Area, School of Materials Science, Graduate School of Advanced Science and Technology, Japan Advanced Institute of Science and Technology (JAIST), 1-1 Asahidai, Nomi, Ishikawa 923-1292, Japan Tel: +81-761-51-1631, Fax: +81-761-51-1635, E-mail: kaneko@jaist.ac.jp

G25　　トレハロース高分子のアミラーゼに対する相互作用評価

（富山高専）○辻爽太郎，野口夢乃，福田知博

[緒言]　糖鎖は生体内でタンパク質との分子認識を行い様々な生命現象において重要な役割を果たしている。しかしながら、単体の糖鎖のタンパク質分子認識能力は弱いため、生体内では密集した構造をとり多点的にタンパク質と相互作用することで、分子認識能力を高めている。最近では生体内の糖鎖の構造を模倣した糖鎖クラスター分子に関する研究が盛んに行われており、糖分子にビニル基を導入した糖モノマーをラジカル重合によって得られる糖鎖高分子もその一例である。一方で、トレハロースはタンパク質変性抑制機能を有することから、食料品や化粧品などの分野で用いられている。2007 年にはトレハロースの糖鎖高分子はタンパク質変性抑制機能が単体の場合より向上したという報告がされている。しかしながら、トレハロースの多価化によって既知のレクチンを含めたタンパク質分子への認識能力がどのように変化し、タンパク質変性抑制機能と関わっているかはわかっていない。本研究ではトレハロース糖鎖高分子を合成しアミラーゼに対するタンパク質変性抑制機能と分子認識能力の評価を行った。

[実験]　トレハロースの片末端 6 位にビニル基を導入したトレハロースモノマーを合成し､所定の割合でアクリルアミドと RAFT 共重合を行い、アセチル化トレハロースポリマーを合成した。ポリマー側鎖の糖分子の脱保護を行った後、ポリマー末端を不活化しトレハロースポリマーを調製した。続いて、蛍光標識化したアミラーゼ溶液にポリマー溶液を添加していき蛍光強度の変化を追跡することで結合定数を算出し、分子認識能を評価した。最後にポリマーとアミラーゼを混合し熱変性させた後、デンプンと酵素反応を行い生成した還元糖の定量を行うことでタンパク質変性抑制能を評価した。

[結果と考察]　合成したアセチル化トレハロースポリマーの構造と分子量は ^{1}HNMR と GPC 解析により確認した。側鎖の脱保護は ^{1}HNMR により確認した。トレハロースポリマーを FITC-amylase に継時添加したときの蛍光強度変化を Langmuir モデルで示した (Figure1)。ポリマーの Amylase 分子認識能は側鎖の糖分子の割合によって変化することが分かった。Acrylamide : Trehalose (Am :Tre) = 5:5，7:3 のポリマーではともに、結合定数が 2.7×10^5 (M^{-1})となった。しかしながら、Am :Tre = 9:1，10:0 のポリマーでは結合定数が 10^4 オーダーにとどまった。これらは糖鎖多価効果により非特異的であった相互作用が増幅されたことによって、高い分子認識を示すようになったのではないかと考えている。ポリマーのタンパク質変性抑制機能については当日報告する。

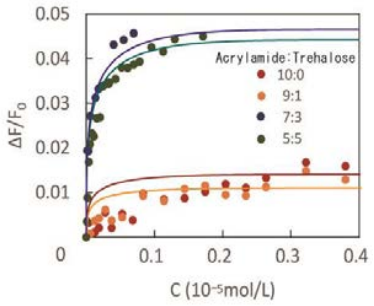


Figure1. Molecular Recognition for Amylase

Evaluation of molecular recognition of trehalose polymer for amylase

Sotaro Tsuji, Yumeno Noguchi, Tomohiro Fukuda

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

Tel: +81-76-493-5433, Fax: +81-76-493-5433, E-mail: t-fukuda@nc-toyama.ac.jp

G26　アミノ酸由来ポリイミド塩の水キャスト型透明フィルムの作成

（北陸先端大院 先端科学技術）
○坂本茂樹, 小林拓也, Sumant Dwivedi, 高田健司, 金子達雄

【緒言】

水溶性ポリマーは、ソフトマテリアル分野で大きな関心を集めており、ドラッグデリバリーや生体材料のような新規用途への拡大が期待されている。従来の水溶性ポリマーは、スーパーエンジニアリングプラスチックと比較して熱的・力学的特性が低いため材料としての用途が制限されている。一方、芳香族ポリイミド(PI)は優れた熱的特性を有することで広く使用されており、エレクトロニクス、コーティングなど幅広い用途に使用されている。しかし PI は難溶性および高融点等の理由により利用の幅が制限される中、有機溶媒可溶型 PI は環境劣化および人体への健康被害リスクを有するという問題があった。既に我々は 4-アミノ桂皮酸をベースとしたバイオ芳香族 PI を合成してきた。これらは側鎖にカルボキシル基を有するためさらなる化学修飾が可能である。そこで、本研究ではバイオ PI のカルボキシル基を金属塩とすることで、水溶性および透明性、耐熱性に優れたバイオ PI 塩を作製することを目的として研究を行った。

【実験】

4-アミノ桂皮酸を塩酸塩化させた後、高圧水銀灯により光二量化を行った。これを 1M 水酸化ナトリウム水溶液で中和することにより 4,4'-ジアミノトルキシル酸を生成した。DMAc 中で 4,4'-ジアミノトルキシル酸とシクロブタンテトラカルボン酸二無水物を重合させた後に熱イミド化により PI を作製した。金属水酸化物の水溶液に PI を溶解させた後、シリコンウエハー上に滴下し加熱することによりバイオ PI 塩フィルムを作製した(図 1)。

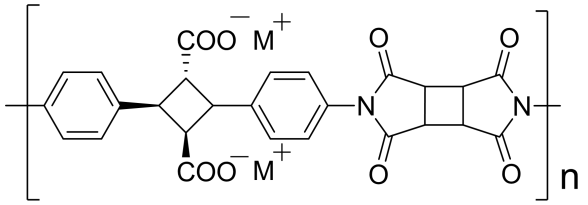


図1. アミノ酸由来のバイオポリイミド塩の構造

【結果・考察】

表 1 に各種金属塩によるバイオ PI 塩の熱的・力学的物性を示す。アルカリ金属塩 PI は H 型（アルカリ処理前の PI）と比較して、熱的物性が低下した。また軟化、低強度化が起こってしまったが、透明性は保持され、破断伸度は上がった。今後これらの特徴を生かした材料化を進める。

表1. 各種金属塩によるバイオポリイミド塩のフィルム特性

	T_{d5} [℃]	T_{d10} [℃]	δ [MPa]	E [MPa]	ε [%]	T_{450} [%]	YI
H type	383.1	406.4	109.5	4012	3.9	89.3	3.21
Li type	341.1	366.4	41.3	76	8.2	91.1	3.15
Na type	283.0	352.6	37.4	8	10.3	90.8	3.3
K type	350.5	362.0	29.0	9	10.9	91.7	3.22
Cs type	332.7	349.5	20.7	12	12.3	90.3	3.49

Formation of transparent film of biopolyimide salts derived from amino acids

Shigeki Sakamoto, Takuya Kobayashi, Sumant Dwivedi, Kenji Takada, Tatsuo Kaneko
Graduate School of Advanced of Science and Technology, Japan Advanced Institute of Science and Technology
1-1 Asahidai, Nomi, Ishikawa, 923-1292, Japan, TEL: +81-761-51-1633, E-mail: kaneko@jaist.ac.jp

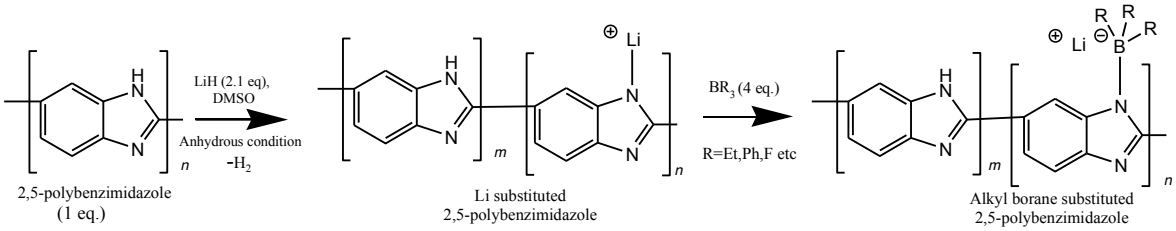
G27

Alkylborane modification of bio-based polybenzimidazole for materials with ionic conductivity

°Aniruddha Nag, Md Asif Ali, Raman Vedarajan, Noriyoshi Matsumi, Kenji Takada, Tatsuo Kaneko
Energy and Environment area, Graduate school of advanced science and technology, Japan Advanced Institute of Science and Technology (JAIST), Ishikawa 9231292, Japan
Tel: 0761-51-1633, Fax: 0761-51-1635, e-mail: kaneko@jaist.ac.jp

Polybenzimidazoles (PBIs) are consist of rigid structure, having active imidazole hydrogen (-NH) to receive chemical modification and have good stability due to the presence of aromatic and hetero ring in its backbone. We have used renewable 3-amino-4-hydroxybenzoic acid (3, 4-AHBA) as a resource of diaminobenzoic acid [1] as a PBI monomer which can be derived from *Actinomycetes* metabolite. Our designed bio-based PBI is expected to show higher mechanical strength. PBI contains some special structural characteristics such as aromatic and hetero ring including π-π stacking interaction, H-bonding between N-H bonds and they can be easily modified by substituting the imidazole proton. Here we report synthesis of PBI ion gels and their ionic properties (scheme 1).

We have introduced Li-substitution followed by alkylborane in accordance with the following scheme and future application can be found in fuel cells, conducting devices etc. The good ionic property was confirmed.



Scheme 1: PBI modification scheme to make it applicable as polymeric ionic liquid (PIL)

The modified polybenzimidazole with boronic substitution replacing imidazole proton (–NH) and free Lithium ion in the polymeric system, was added with ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (BMImTFSi) to prepare ion gels with different compositions. Free Li-ion shows ionic conductivity with highest value of 1.4×10^{-2} Scm^{-1} and the trend was observed that with increasing amount of the ionic liquid conductivity and other electrochemical properties increase to a certain value and then decreases. Further, the ion-gel has been used as polymer electrolyte to fabricate anodic half-cell using Si-electrode as anode and Li-metal as cathode material. Charge-discharge measurement performed which produces good reversible capacity at various discharge rates.

Ref: 1) Kaneko, T., Thi, T. H., Shi, D. J. & Akashi, M. *Nat. Mater.*, **5**, 966-970, 2006
2) Matsumi, M., Sugai, K., Miyake, M., *Macromolecules*, **39**, 6924-6927, 2006

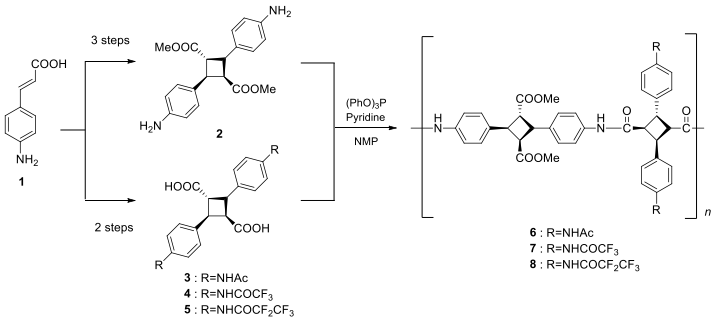
G28

桂皮酸光二量体の化学修飾と高性能高透明性バイオベースポリアミドの合成

北陸先端大院先端 [1]・JST-ALCA[2]　○前侑享 [1]・高田健司 [1,2]・金子達雄 [1,2]

【緒言】バイオベースプラスチックの開発は持続的・低炭素化社会の構築に不可欠なものとなっている。こうした背景から、耐熱性や力学特性に優れたポリアミドの合成に成功したが[1]、それらのフィルムにはポリマーの一次構造に由来するわずかな黄色化が見られることが問題であった。これらバイオベースポリアミドが、ガラスや金属の代替材料として使用されるためにも、黄色化の改善が大きな課題である。そこで本研究では、このポリアミドの黄化の改善のため、分子内へフッ素系側鎖を導入することで透明性が向上するという性質に着目して検討を行った。具体的には、α-トルキシル酸誘導体の置換基にフッ素化合物を導入することにより、フッ素化ポリアミドを合成し、ポリマー構造と各物性の相関を調べた。

【実験】化合物 **1** に紫外線照射、メチル化、フルオロアルキル化等の反応を行い、トルキシル酸誘導体 **2-5** を合成した。続いて、得られた **2-5** を *N*-メチル-2-ピロリドン(NMP)溶媒中で亜リン酸トリフェニル($(PhO)_3P$)、ピリジン存在下、窒素雰囲気下 100 °C で重縮合させた。反応溶液を過剰のメタノールに滴下し再沈殿を行うことで、フッ素化バイオベースポリアミド **7**、**8** を得た。



Scheme 1. Synthesis of truxillic acid derivatives (**2**,**3**,**4**, and **5**) and fully bio-based aromatic polyamide from 4-aminocinnamic acid (**1**)

【結果・考察】**7**、**8** をキャスト法によってフィルムにしたところ、黄色化の劇的な改善は見られなかった。また、接触角を測定したところ、**7** においてはフッ素化されていないポリアミド(**6**)と大差ない結果が得られたが、**8** は **6** に比べて接触角が大きくなり、撥水性の向上が確認できた。これらの結果から、フッ素含有量が多いほど物性に影響を及ぼすことが示唆されたため、フッ素化ジアミンと **5** の反応によるポリアミドの合成について検討した。

【謝辞】本研究は科学技術機構 (JST) 戦略的創造研究推進事業・先端的低炭素化技術開発 (ALCA, 5100270) のもとで行われた。

[1] Kaneko, T. et al, *Macromolecules*, **2016**, *49*, 3336-3342.

Syntheses of high performance, transparent bio-polyamides from modified cinnamic acid photodimers

Yuko Mae[1], Kenji Takada[1,2], Tatsuo Kaneko[1,2]
([1]Graduate School of Advanced Science, Japan Advanced Institute of Science and Technology [JAIST], 1-1 Asahidai, Nomi, Ishikawa 923-1292, Japan, [2]Japan Science and Technology Agency, Advanced Low Carbon Technology Research and Development Program [JST-ALCA]).
Tel: 0761-51-1631, E-mail: kaneko@jaist.ac.jp

G29　δ-トルキシン酸誘導体の不斉制御と屈曲型バイオポリアミドの合成

（北陸先端大院先端科学技術）○野田拓海，奥田淳也，高田健司，金子達雄

持続可能社会の実現において，石油資源に依存しないバイオマス由来の原料を用いたバイオベースポリマーの開発・利用が重要視されている。当研究室では遺伝子組み換え大腸菌により生産された 4-アミノ桂皮酸に着目し，高性能なバイオベースポリマーの開発を行ってきた。桂皮酸誘導体の光二量体には複数の異性体が存在するが，[1] 当研究室ではその一種である α-トルキシル酸誘導体 (α-DATA-Me 及び α-DATA-Ac)をモノマーとして用いたバイオベースポリアミド (αα-PA)を開発した (Fig. 1)[2]。αα-PA はフェニレン構造が直線的に連結した分子構造を有しており，高い耐熱性・力学特性を示す一方，軸対称性が高いため，硬くて脆いポリマーとなってしまった。そこで，対称性を下げるために，共重合や屈曲構造の導入などの構造規則性を下げる分子設計を検討するべきと考えた。本研究では，異性体の一つである δ-トルキシン酸誘導体 (δ-DATA-Me)を合成し，このモノマーを用いて，ポリマー構造中に屈曲構造を有するバイオベースポリアミド {δα-PA (V-type)}の合成と物性評価を行うことを目的とした (Fig. 1)。

具体的には，4-ニトロ桂皮酸に *N*-ヒドロキシスクシンイミドを導入し，光二量化反応を行ったところ，δ 体の光二量体がラセミ体として得られた。光学的に純粋な δ-DATA-Me をモノマーとして用いるために，光学活性の 1- (1-ナフチル)エチルアミンを結合させ，ジアステレオマー法による光学分割を試みたところ，光学的に純粋な δ-トルキシン酸誘導体が得られた。また，このモノマーと脂肪族ジイソシアネートとの重付加を行い，ポリウレアの合成を行った。

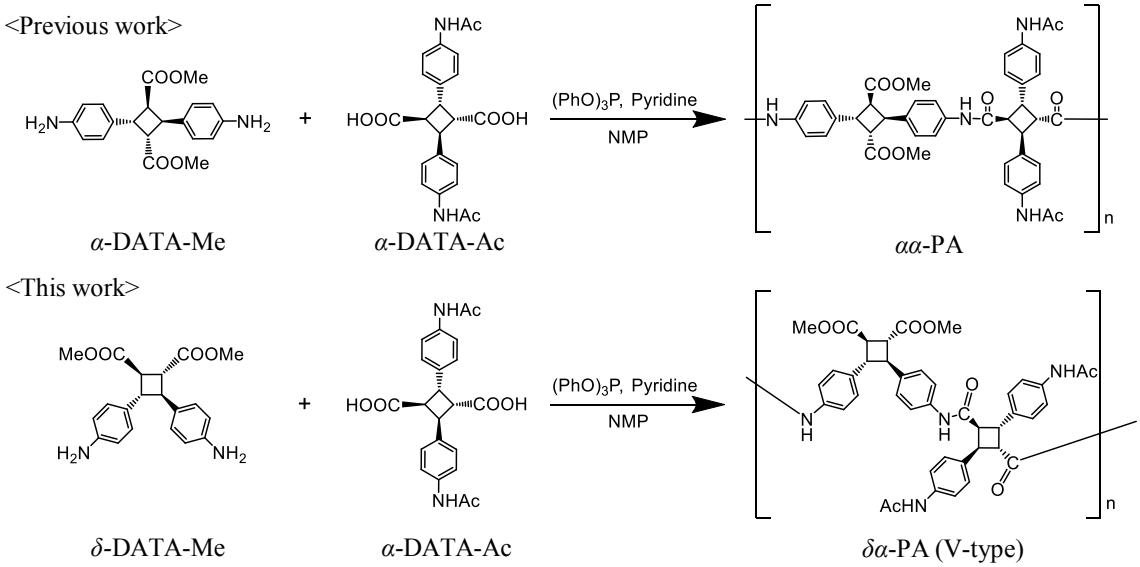


Fig. 1 Syntheses of bio-based polyamides from photodimer of 4-aminocinnamic acid derivatives.

【謝辞】本研究は科学研究費助成事業 (科研費)基盤研究 B (15H03864)のもとで行われた。

【References】

1) J. R. Mallette, et al., *J. Chromatogr. A* **2014**, *1364*, 234.
2) S. Tateyama, et al., *Macromolecules* **2016**, *49*, 3336.

Syntheses of V-type Bio-based Polyamides from Asymmetrically-controlled δ-Truxinic Acid Derivatives.

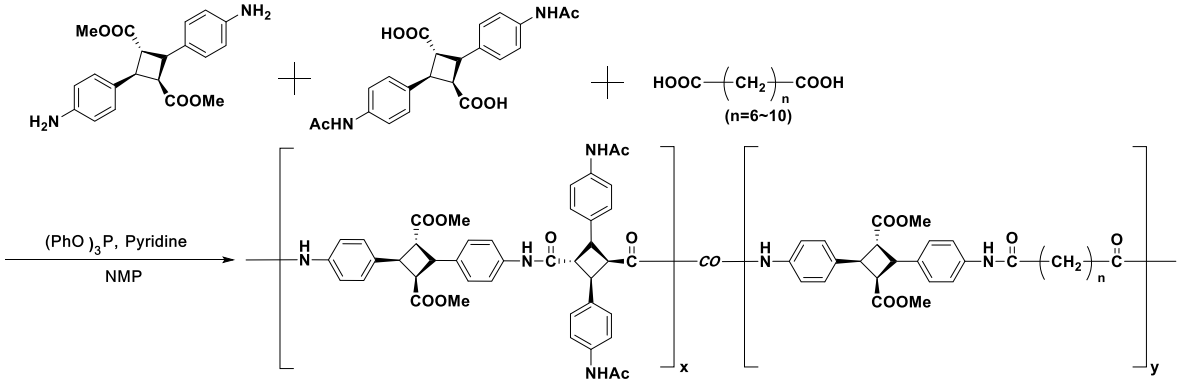
Takumi Noda, Junya Okuda, Kenji Takada, Tatsuo Kaneko
Graduate School of Advanced Science and Technology, Japan Advanced Institute of Science and Technology, 1-1 Asahidai, Nomi, Ishikawa, 923-1292, Japan
Tel: +81-761-51-1631, Fax: +81-761-51-1635, e-mail: kaneko@jaist.ac.jp

G30　超高タフネスを持つバイオポリアミドの分子設計と構造物性相関

（北陸先端大院先端科学技術）○舟橋靖芳，吉中陽平，高田健司，金子達雄

遺伝子組み換え大腸菌により生産された 4-アミノ桂皮酸は、高性能バイオプラスチックへの応用が期待されているモノマーの一つであり、これを用いた様々なバイオプラスチックが報告されている[1]。その中でも二種類の 4-アミノ桂皮酸誘導体モノマーから合成したバイオ由来ポリアミドは、既存の透明性プラスチックと同等の高い透明性を示し、力学強度は、既存のものを大きく上回ることが示された[2]。

本研究では、4-アミノ桂皮酸誘導体と種々の脂肪族ジカルボン酸の成分比が異なるポリアミドを合成し、その力学的性質について調査した(Scheme 1)。その結果、脂肪族ジカルボン酸を多く添加したポリアミドが高い破断伸び(最高値:140 %)と高いひずみエネルギー密度(最高値:250 MJ/m^3)を示すことが明らかになった。さらに、最も高い強度を示したのはピメリン酸(C=7)を 25 mol%添加し合成したポリアミドであり、その引張強度は約 530 MPa を示した。これは一般的な機械構造用炭素鋼の値[3]に匹敵するものであった。また、これらの共重合体ポリアミドについて FT-IR による構造解析を行ったところ、共重合体ポリアミドの優れた力学特性が力学的駆動力に起因した分子内における互変異性化によるものであることが明らかになった。



Scheme 1. Syntheses of co-polyamides using various aliphatic acids

参考文献

1. Suvannasara, P. et al. *Macromolecules*, **47**, 1586-1593(2014).
2. Tateyama, S. et al. *Macromolecules*, **49**, 3336-3342(2016).
3. 門間改三 (1981)「鉄鋼材料学改訂版」実教出版株式会社.

Molecular design of ultra-high-performance bio-based polyamide and correlation between structure and properties

Yasuyoshi Funahashi[1], Yohei Yoshinaka[1], Kenji Takada[1,2], Tatsuo Kaneko[1,2]

([1]School of Materials Science, Japan Advanced Institute of Science and Technology [JAIST], 1-1 Asahidai, Nomi, Ishikawa 923-1292, Japan, [2]Japan Science and Technology Agency, Advanced Low Carbon Technology Research and Development Program [JST-ALCA])

Tel: +81-761-51-1631, E-mail: kaneko@jaist.ac.jp

G31 Nanofabrication of Porphyrin-based Polyurea Networks on Solid Surface

(Mat. Sci. JAIST) ○S. M. Nizam Uddin, Yuki Nagao

Molecular level layer-by-layer (LbL) thin film fabrication known as molecular layer deposition (MLD) has gained an extensive attention in today's research world because of its simplicity and its attractive control over film thickness, composition, and conformality through sequential self-limiting surface reaction at the single-molecule level.[1] Most of the MLD processes have been conducted through the polymerization of bifunctional monomers to prepare polyamide,[2] polyurethane[3] and polyurea[4] based nanostructures. Among all of these, urea coupling reaction offers a significant benefit to avoid the byproduct entrapment within the polymer films as no byproduct is produced in this reaction process.[2]

In this work, the solution-based MLD technique is chosen to establish porphyrin-based covalent organic thin film through the urea coupling reaction between bifunctional 1,4-phenylene diisocyanate (1,4-PDI) and tetrafunctional 5,10,15,20-tetrakis-(4-aminophynyl) porphyrin (H_2TAPP) monomers. Two different wavelength regions of phenylurea and porphyrin in UV-vis absorption spectroscopy assisted to investigate the multilayer film growth at different RH conditions of the reaction chamber (Figure 1). Results suggested that 10 ± 2% RH could be an acceptable condition for the achievement of porphyrin-based polyurea multilayer thin film networks on solid surface. Infrared (IR) spectroscopy (Figure 2) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) were used to explore the chemical bonding of the molecular networks. These showed a clear evidence of polyurea-based multilayer film growth.

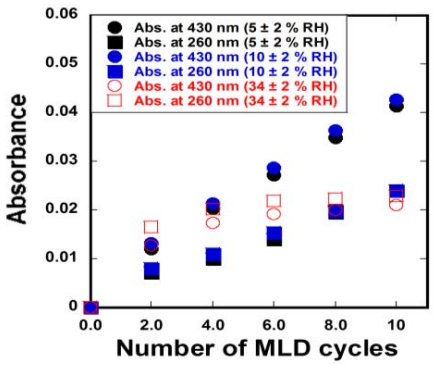


Figure1. UV-vis absorbance vs number of MLD cycles at different RH of the reaction chamber.

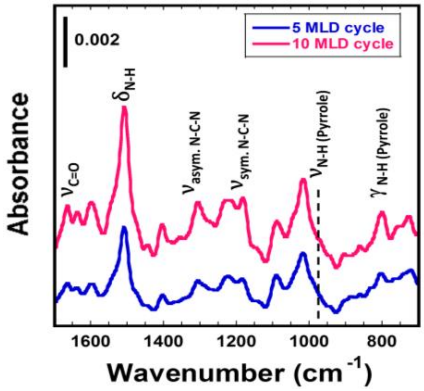


Figure 2. IR spectra of 5 and 10 MLD cycle thin films at 10 ± 2 % RH of the reaction chamber.

References

(1) S. M. George et al. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 498–508.

(2) S. M. George et al. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 8509–8517.

(3) J. S. Lee et al. *Science* **2003**, *301*, 818–821.

(4) M. A. Rashed et al. *Langmuir* **2016**, *32*, 5917−5924.

Keywords: Molecular layer deposition (MLD), Multilayer thin film, Polyurea

---

Nanofabrication of Porphyrin-based Polyurea Networks on Solid Surface.

S. M. Nizam Uddin, Yuki Nagao

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

Tel: +81-761-51-1541, Fax: +81-761-51-1149, E-mail: ynagao@jaist.ac.jp

G32 超高分子多糖のピンどめ析出により形成される配向膜の三次元的構造評価

（北陸先端大院）○新濱 猛司，桶葭 興資，岡島 麻衣子，金子 達雄

Introduction

By regulating the three-dimensional space for evaporative interface, it is possible to achieve collective self-assembly such as colloidal crystals composed of a unit with uniform size in submicron meter scale. We have researched one of cyanobacterial polysaccharide "sacran"[1] forming self-assembled micro-fibers or micro-rods with ~1 μm in diameter and > 20 μm in length.[2] Recently, we discovered that it formed membranes as deposition vertically, bridging the narrow gap between the two parallel substrates when the aqueous solution was vaporized from a limited space (**Fig 1A**).[3] In this study, to clarify the effect of the contact lines of solid-gas-liquid interface for the space-partitioning, the polymeric orientation of the vertical membrane was evaluated.

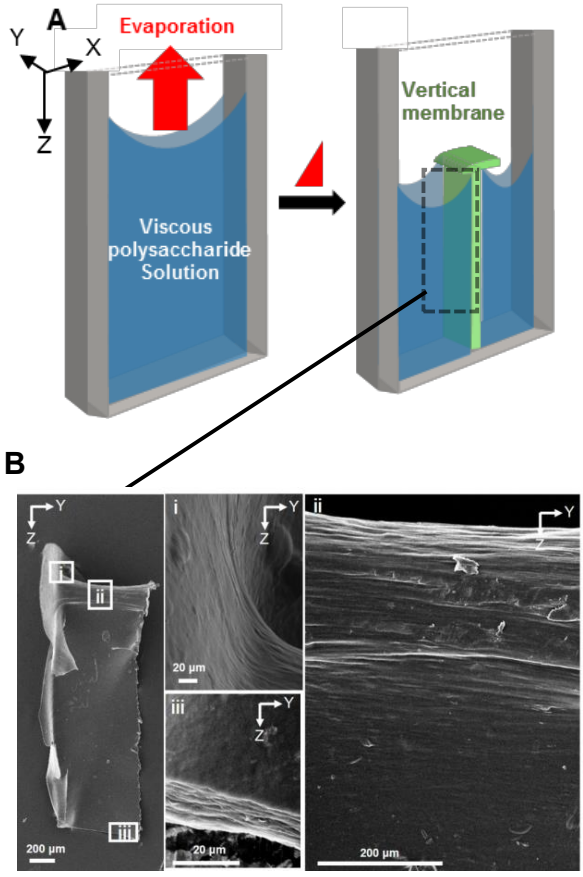


Fig. 1. Drying-induced partition phenomena of supra-polysaccharide, sacran.
A. Schematic illustration of the drying experiment using a top-side-open cell.
B. SEM images of the vertical membrane.

Experiment

Sacran was extracted from *Aphanothece sacrum*. The aqueous sacran solution was prepared by dissolving in pure water and removing inpurities via centrifugation. The solution was poured into a top-side-open cell composed of a silicone spacer sandwiched between two glass substrates and dried at 60℃ under air atmospheric pressure. The gap between the substrates was arranged as 1 mm. The vertically-formed membrane was observed by polarization microscope and field-emission scanning electron microscope (FE-SEM).

Results and discussion

As shown in **Fig 1B**, the vertical membrane was observed by FE-SEM in the *YZ*-plane. By focusing on the nucleus part, the microfibers in orientation substantially along to the contact line were clearly confirmed both in the micro parts **(i)** and (**ii**). These drying records strongly mean that the contact line of three phases aligned the fibers parallelly. In the same way, just below the nucleus, the contact line might regulate the orientational direction parallel to the *Y*-axis. Furthermore, by focusing the cross-sections of the *XY*-plane (**iii)** and *XZ*-plane, layered structures in the *YZ*-plane were confirmed. In future, by introducing functional nanomaterials such as gold nanorods into the membrane, we forsee that anisotropic biosensors would be fabricated.

References

1) M. K. Okajima, et al., *Macromolecules* **2009**, *42*, 3057.
2) K. Okeyoshi, et al., *Biomacromolecules* **2016**, *17*, 2096.
3) K. Okeyoshi, et al., *Scientific Reports*, **2017**, 7, 5615.

3D-structure evaluation of vertical membrane formed by pinned formation of supra-polysaccharide

Takeshi Shinhama, Kosuke Okeyoshi, Maiko Okajima, Tatsuo Kaneko
Graduate school of advanced material and technology, Japan Advanced Institute of Science and Technology, Ishikawa 923-1292, Japan Tel: +81-761-51-1637, Fax : +81-761-51-1635, E-mail : s1610097@jaist.ac.jp

G33

半脂環式スルホン化ポリイミド薄膜の特異な組織構造とプロトン輸送特性

([1] 北陸先端大院, [2] 名大院工 [3] 名大 VBL, [4] 新潟大院自然)
○髙倉健作[1], 小野祐太郎[1], 末次輝太[2], 原光生[2], 永野修作[3], 安部隆[4], 長尾祐樹[1]

【諸言】

Nafion に代表される高分子電解質は、アモルファスな構造を有しているケースが多く、分子の配向性や組織構造といった高分子特有の高次構造とプロトン輸送の相関に着目した研究は少ない。アルキルスルホン化ポリイミド（ASPI）は剛直性および溶解性を利用したライオトロピック液晶性により、ASPI 薄膜がラメラ構造および高いプロトン伝導度を示すことが報告されている[1,2,3]。しかし、ラメラ構造以外の組織構造を有する ASPI とプロトン伝導の相関については議論されていない。本発表では、Fig. 1 に示す脂環式酸無水物と芳香族ジアミンを重合することで合成した半脂環式アルキルスルホン化ポリイミド（ASSPI）のプロトン輸送特性と分子構造の相関関係について、既存の ASPI と比較しながら報告する。

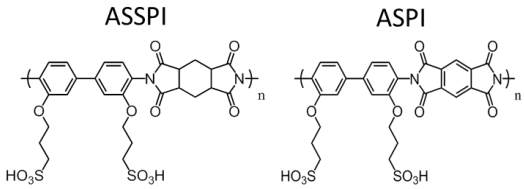


Fig. 1. Chemical structures of ASSPI and ASPI

【実験方法】

ASPI 薄膜は、プラズマ処理した Si ウエハと SiO_2 基板上に、スピンコート法によって製膜した。ASPI 薄膜の伝導度を交流インピーダンス法により測定し、プロトン伝導度の湿度依存性を求めた。また湿度制御下における *in-situ* QCM（Quartz crystal microbalance）測定により、薄膜に吸着した水分子の量を評価した。薄膜の配向構造は、*in-situ* GISAXS（斜入射小角 X 線散乱）および赤外 pMAIRS（p 偏光多角入射分解分光法）により評価を行った。

【結果と考察】

GISAXS の結果から、ASSPI は高湿度下でラメラ相ではなくミドル相を形成することがわかった。Fig. 2 に SiO_2 基板上に成膜した ASSPI および ASPI 薄膜のプロトン伝導度を示す。分子量を約 2 万にそろえた場合、ASSPI 薄膜は高湿度下で高い伝導度を示し、ラメラ構造を示す ASPI よりもミドル相を示す ASSPI の方が高い伝導度を示すことがわかった。

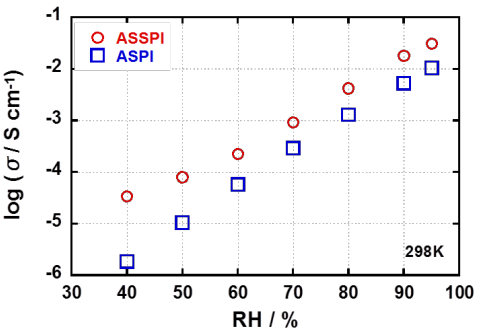


Fig. 2. Proton conductivity of ASSPI and ASPI

[1] K. Krishnan *et al*. *J*. *Mater*. *Chem*. *A* 2014, **2**, 6895. [2] K. Krishnan *et al*. *Electrochemistry* 2014, **82**, 865. [3] K. Krishnan *et al*. *J*. *Phys*. *Chem*. *C* 2015, **119**, 21767.

Specific Organized Structure and Proton Transport Property of Alkyl Sulfonated Semi-Aliphatic Polyimide

Kensaku Takakura[1], Yutaro Ono[1], Kota Suetsugu[2], Mitsuo Hara[2], Shusaku Nagano[3], Takashi Abe[4], Yuki Nagao[1]
[1]School of Material Science, Japan Advanced Institute of Science and Technology (JAIST), Nomi, 923-1211, Japan, [2]Department of Molecular Design & Engineering Graduate School of Engineering, Nagoya University [3]Nagoya University Venture Business Laboratory, Nagoya University, [4]Graduate School of Science and Technology Niigata University
Tel: 0761-51-1541, Fax: 0761-51-1149, e-mail: ynagao@jaist.ac.jp

G34

スルホン化ランダム共重合ポリイミドの組織構造化とプロトン輸送の評価

([1] 北陸先端大、[2] 名大院工、[3] 名大 VBL、[4] 新潟大院自然)
○田中鉄平[1]、小野祐太朗[1]、末次輝太[2]、原光生[2]、永野修作[3]、安部隆[4]、長尾祐樹[1]

１．諸言

ナフィオンなどの高分子電解質膜はアモルファスであるため、高次構造とプロトン輸送特性の相関関係を議論するのは容易ではない。スルホン酸基を有するアルキルスルホン化ポリイミド（ASPI）薄膜はライオトロピック液晶性を示すことが斜入射 X 線回折(GI-XRD)などの測定でわかっている[1-3]。しかしながら、ASPI の主鎖がライオトロピック液晶性に与える影響についての体系的な研究は行われていない。本発表では、ASPI の主鎖に疎水基を導入した、スルホン化ランダム共重合ポリイミド（ASPI-r(X)）を合成し、従来の ASPI と比較することで、疎水基がプロトン伝導度と組織構造に与える影響について報告する。

２．実験方法

本研究で使用した、ASPI-r(X)はピロメット酸無水物、3,3’-ビス(3-スルホプロポキシ)ベンジジン、疎水基として o-トリジンを用いて化学イミド化による一段階合成によって合成した(Fig. 1)。得られたポリマーの分子量は gel permeation chromatography(GPC)を用いて測定した。薄膜の配向構造は、赤外 pMAIRS(p 偏光多角入射分解分光法)により評価を行った。プロトン輸送特性は、交流インピーダンス法によりプロトン伝導率の湿度依存性の評価を行った。水分子吸着量は Quartz crystal microbalance (QCM)を用いて湿度制御下で測定を行った。

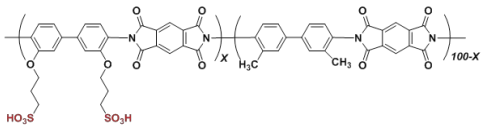


Figure 1. Chemical structure of ASPI-r(X)

３．結果と考察

得られたポリマーは、^{1}H NMR を用いて構造決定し、その結果から、ランダム共重合体の組成比 X は 80 であることを確認した。分子量は GPC から 120 万であることがわかった。pMAIRS の測定結果から、1725、1380 cm^{-1} にイミド基由来のピークである、非対称な C=O 伸縮と C-N 伸縮振動が確認できた。1040、1125 cm^{-1} での吸収は、O=S=O の対称・非対称伸縮振動のピークと帰属された。ASPI と ASPI-r(80)の分子配向性には大きな違いはなく、主鎖が in-plane 方向に配向していることがわかった。Fig. 3 に示した水分子吸着量の測定結果からは、ASPI と比較して、水分子吸着量は主鎖に疎水基を導入することで減少することがわかった。

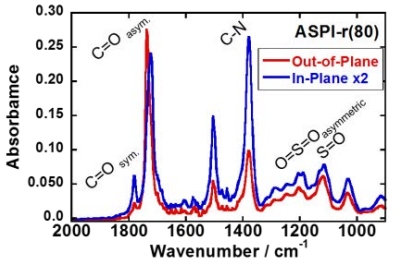


Figure 2. Result of pMAIRS

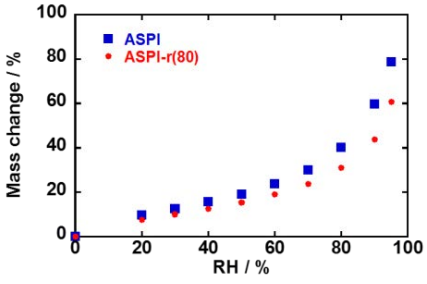


Figure 3. Water uptake

[References]
[1] K. Krishnan *et al*. *J. Mater. Chem. A* 2014, **2**, 6895. [2] K. Krishnan *et al*. *Electrochemistry* 2014, **82**, 865. [3] K. Krishnan *et al*. *J. Phys. Chem. C* 2015, **119**, 21767.

Organized structure and proton transport property of the sulfonated random copolyimide

Teppei Tanaka[1]; Yutaro Ono[1]; Kota Suetsugu[2]; Mitsuo Hara[2]; Shusaku Nagano[3]; Takashi Abe[4]; Yuki Nagao[1]

[1)]School of Materials Science, Japan Advanced Institute of Science and Technology, Nomi, Ishikawa, Japan, [2)] Graduate School of Engineering, Nagoya University, [3)] Nagoya University Venture Business Laboratory, Nagoya University, [4)]Graduate school of Science and technology, Niigata University

Tel: 0761-51-1541, Fax: 0761-51-1149, e-mail: ynagao@jaist.ac.jp

G35

Fabrication of polyimide nanoparticles from building blocks of amino-acid dimers

(JAIST), ○Thawinda Kongprathet, and Tatsuo Kaneko

Nanoparticles fabricated from a super-engineering plastic like polyimide (PI) tend to be beneficial in many applications because of high mechanical durability, thermal stability, chemical resistivity, and electrical resistivity of polyimide such as nanoreactors [1], nanofillers [2], drug delivery carriers [3] and ultralow-k materials [4].

Due to limitation of oil field and hence petroleum-derived products, bio-based materials are indispensable in the creation of a sustainable society. The development of these high performance bio-based polymers such as PI derived from bioavailable starting materials is the uttermost focus of this research.

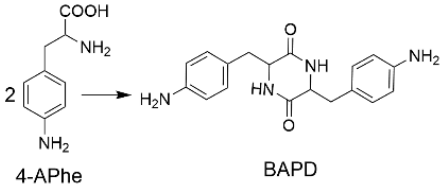


Figure 1 The dimerization of 4-APhe rendering BAPD.

In this study, 4-aminophenylalanine (4-APhe), a bacterial product from glucose has attached our interest. This derivative of amino acid phenylalanine is further modified by dimerization to render 3,6-bis(4-aminobenzyl) piperazine-2,5-dione (BAPD), a diamine monomer (**Figure 1**). This compound is composed of piperazine moiety, commonly found as a core of drug molecules due to its activity [5]. This heterocyclic ring is expected to induce particulation of polymer chains via self-assembly during particle formation.

Such PI nanoparticles before imidization can be prepared from preformed polymers using reprecipitation method [6]. To obtain narrow size distribution, a surfactant is used to reduce the surface tension and stabilize the droplet phase during emulsification process such as ionic surfactant (SDS) and non-ionic surfactant (Triton X-100).The property-structure relationship was also evaluated with a series of dianhydrides

The obtained PAA and PI nanoparticles developed from BAPD and BTDA gave opaque fluid with no sign of precipitation for several days indicated the stabilized particles. **Figure 2** exhibits SEM Images of the PAA and PI particles. As shown in Figure 2a, PAA nanoparticles compose of two types of particles; 1) spherical nanoparticles with diameter of 383±153 nm and 2) spherical microparticles with chestnut burr surface morphology with diameter of 7.9±1.3 μm (Figure 2a inset). By light-scattering measurements in water it was found that the majored average size is 270 nm (97%) and 5 μm as the rest (by intensity distribution with PDI 0.243). However, after chemical imidization overnight, the particles in the range of micron (2.7 ± 0.6 μm) were only observed (Figure 2b).

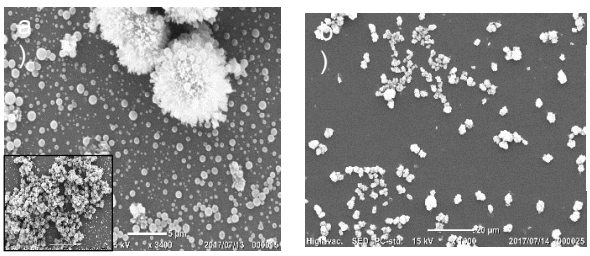


Figure 2 SEM images of a) PAA particles with the inset showing the group of microparticles and b) PI particles obtained from

Acknowledgement This work has been financially supported by Center of Innovation programe (COI)

Reference 1. Ishizaka, T. *et al.* Chem. Lett. 2012, 41, 221-223. 2. Yudin, V. E. *et al.* Polymer. Letters. 2008, 2, 485-493. 3. Lyon, B. J. *et al.* Biomed. Microdevices. 2014, 16, 879-886 4. Zhao, G. *et al.* Chem. Mater. 2009, 21, 419-424. 5. Cheng, M. *et al.* J. Med. Chem. 2000, 43, 369-380. 6. Zhao, G., *et al*., *Chem. Mater.* 2007, 19, 1901-1905.

Fabrication of polyimide nanoparticles from building blocks of amino-acid dimers
Thawinda Kongprathet, and Tatsuo Kaneko
Energy and Environment Area, Graduate School of Advanced Institute of Science and Technology, Japan
Advanced Institute of Science and Technology, 1-1 Asahidai, Nomi, Ishikawa, 923-1211, Japan.
Tel: +81-7-6151-1631, Fax: +81-7-6151-1635, e-mail: kaneko@jaist.ac.jp

G36

Geometric Microstructures of Supra-Polysaccharides, Sacran: Micrometer-Scale Twisting Fibers

(JAIST), ○Kulisara Budpud; Kosuke Okeyoshi; Maiko K. Okajima; Tatsuo Kaneko.

Polysaccharide is one of main biopolymers which have nontoxicity and biocompatibility. These properties have attached many researchers' interests for medical application and bio-chemistry field. We have studied one of fascinating cyanobacterial polysaccharide, *sacran*[1] which could naturally form giant fiber in micrometer scale.[2] In our previous studies, *sacran* micro-rods with ~1 μm of diameter and > 20 μm length show orientation during the drying process. Here, we study the fiber formation using polarized optical microscope and scanning electron microscope to clarify the effect of initial concentration of the polymer on the fiber formation.

The samples were prepared by drying the 1 μL droplet on a glass substrate at room temperature under control of the initial polymer concentration. From the drying records of a solution (5×10^{-1} wt%), we could confirm three main regions with different morphologies. Around the record of the droplet edge, fibers in orientation were clearly observed. In the middle of the record, the twisting fibers in random direction were shown. In the center, dendrite crystal structures could be observed. These results suggest that the *sacran* forms variety of geometric structures under drying environment and mild condition. At 5×10^{-2} wt%, twisting fibers in micrometer scale were observed (**Fig. 1**). It is clearly seen that self-assembly of loosely-twisting fibers led to form larger structures through snaking or bundling. Considering the different diameter of the micro-rods and the twisting fibers in different sacran initial concentration, the loosely-twisting fibers could be observed at 5×10^{-2} wt% and they showed a semi-rigid fiber characteristic which causes low orientation around the droplet edge. As for the deposition from 5×10^{-1} wt% solutions, rigid fibers were observed with high orientation around the droplet edge. This might be owing to tightly-twisting fibers at high concentration. It is significant to understand basic of natural fiber formation and control the orientation for developing new environmental friendly material in several fields such as electro optical film, fiber-reinforced composites and components of medicines in near future.

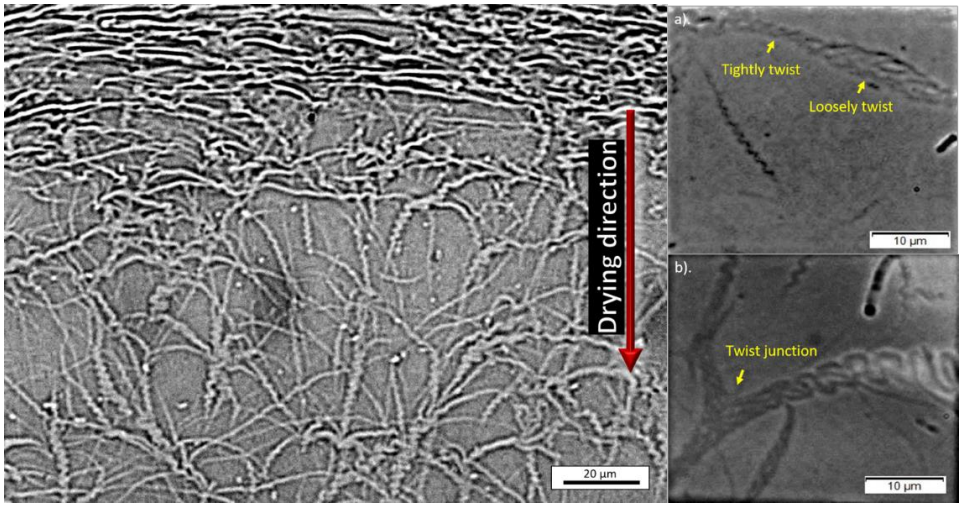


Fig. 1 Optical microscopic images of *sacran* micro-fiber formation.
The initial polymer concentration: 5×10^{-2} wt%.

Acknowledgement This work has been financially supported by KAKENHI (16K14077 and 16K17956) by MEXT.

Reference 1) Okajima, M. K., *et al*., *Macromolecules* **2009**, *42*, 3057.
2) Okeyoshi, K., *et al*., *Biomacromolecules* **2016**, *17*, 2096.

Geometric Microstructures of Supra-Polysaccharides, Sacran: Micrometer-Scale Twisting Fibers
Kulisara Budpud; Kosuke Okeyoshi; Maiko K. Okajima; Tatsuo Kaneko.
Energy and Environment Area, Graduate School of Advanced Institute of Science and Technology, Japan
Advanced Institute of Science and Technology, 1-1 Asahidai, Nomi, Ishikawa, 923-1211, Japan.
Tel: +81-7-6151-1631, Fax: +81-7-6151-1635, E-mail: okeyoshi@jaist.ac.jp

G37

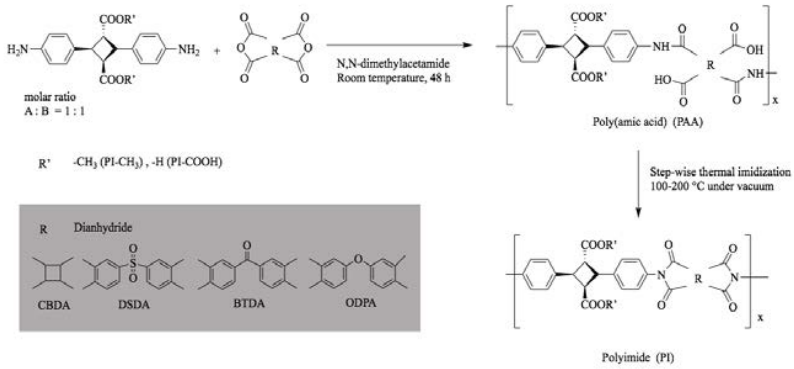
Transparent bionanohybrids of amino acid derived polyimides with ITO

（Japan Advanced Institute of Science and Technology）

○Narubol Charoencheep, Sumant Dwivedi, Tatsuo Kaneko

[**Introduction]** Biobased plastics are need for the development of sustainable society. Transparent electrodes for the flexible electronics pose a unique challenge to the materials scientists by requiring materials that are concurrently electrically, optically, mechanically, thermally as well as chemically stable. Conducting metal oxides deposition on organic substrates, particularly on transparent polymeric surfaces has been gathering great attention due to its potential applications in the field of flexible micro-electronics, circuit board optics, sensors, etc.

[**Research Progress**] We recently developed transparent polyimides with a high thermo-resistance from biologically derived exotic amino acid, 4-aminocinnamic acid (4ACA), which shows softening temperature high enough to be compatible with some metal oxides as shown in the Scheme 1. In order to prepare surface conductive flexible films with high transparency, indium tin oxide (ITO) has been grown over biopolyimide having functional side chains derived from 4ACA as a transparent flexible substrate. The composition, microstructure, surface morphology, electrical, and optical properties have been characterized by FT-IR, XPS, UV–Vis, X-ray diffraction and, SEM. The transparency of biopolyimide/ITO nanohybrids show lower yellow index than corresponding Kapton^{TM} (Figure 1). It was found that the biopolyimide exhibits better conductivity retain ability upon stress, greater transparency and smoother surface as compared to the Kapton^{TM}.



Scheme 1 Preparation of polyimides with a variety of dianhydrides (CBDA, DSDA, BTDA, ODPA)

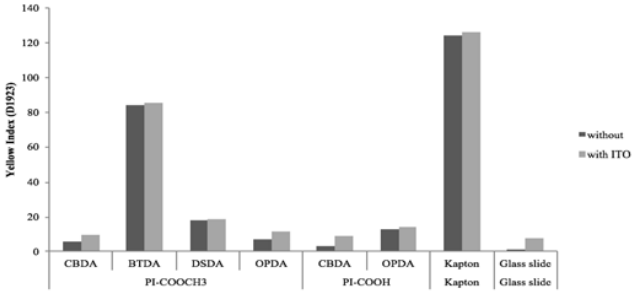


Figure 1 Yellow index of polyimide films

Transparent bionanohybrids of amino acid derived polyimides with ITO

Narubol Charoencheep, Sumant Dwivedi, Tatsuo Kaneko, Graduate School of Advanced of Science and Technology, Japan Advanced Institute of Science and Technology, 1-1 Asahidai, Nomi, Ishikawa, 923-1292, Japan, TEL: +81-761-51-1633, E-mail: kaneko@jaist.ac.jp

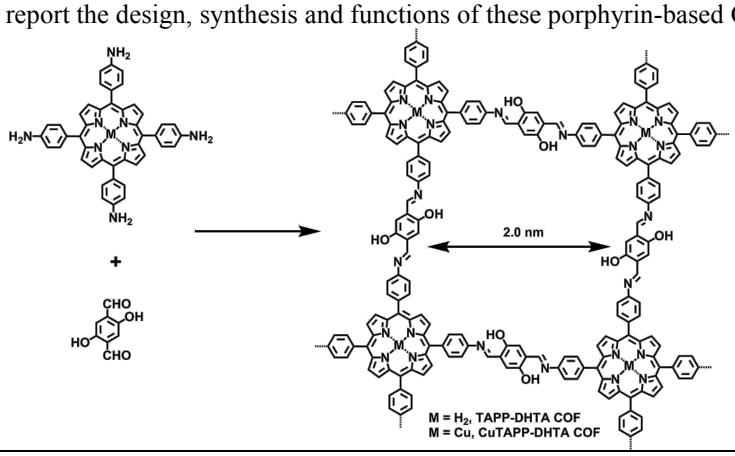
G38 **Design and Synthesis of Non-noble Metal-porphyrin COFs as Electrochemical Catalysts**

（JAIST）○ZHAO Yuan and JIANG Donglin*

Metal-based catalysis for electrocatalytic oxygen reduction reaction (ORR) presents a great potential for the development of efficient fuel cells. To date, in order to diminish the consumption of noble metals such as platinum, some non-noble metal catalysts have been developed based on iron, cobalt, nickel and some other transition metals. Subsequently, these non-noble metal electrocatalyts were treated with pyrolysis to obtain metal/nitrogen/carbon nanocomposites, which have been proved to be excellent noble metal replacement candidates.

Covalent organic frameworks(COFs) are a class of crystalline polymeric materials with ordered skeletons and inherent pores. COFs have shown great potentials in a variety of applications, such as gas separation, gas storage, energy storage, heterogeneous catalysis and drug delivery. Porphyrin is an orthodox-structured motif with π-conjugation and unique electrical properties, and it can be incorporated into COFs that enable the construction of π-electron system with precisely ordered porphyrin alignment. The periodic π-conjugated structure would benefit the pyrolytic formation of porous graphitic carbons that serve as non-metal catalysts for ORR in both acid and alkaline media with a good stability.

In this work, we designed two porphyrin-based COFs for as the precursors for the synthesis of ORR catalysts. Free-base porphyrin and Cu porphyrin were utilized as the monomer for the preparation of free-based porphyrin COF and Cu porphyrin COF, respectively in high yields under solvothermal conditions. Here we report the design, synthesis and functions of these porphyrin-based COFs.



Design and Synthesis of Non-noble Metal-porphyrin COFs as Electrochemical Catalysts
○ZHAO Yuan, JIANG Donglin
Field of Energy and Environment, School of Materials Science, Japan Advanced Institute of Science and Technology (JAIST), 1-1 Asahidai, Nomi 923-1292, Japan
Tel: 0761-51-1542, Fax: 0761-51-1149, e-mail: s1612035@jaist.ac.jp

G39

Design and Synthesis of Highly Luminescent sp^2 carbon-Conjugated Covalent Organic Frameworks

（JAIST）○JIANG Weiming and JIANG Donglin*

Covalent organic frameworks are a unique class of polymer with ordered polygon skeletons and discrete pores. Here we report a new COF (Figure 1, TPE-BPh sp^2c-COF) that was designed with fully conjugated structure and constructed through a solvent-thermal C=C bond formation reaction of tetrakis(4-formylphenyl) ethene and biphenyl diacetonitrile under solvothermal conditions.

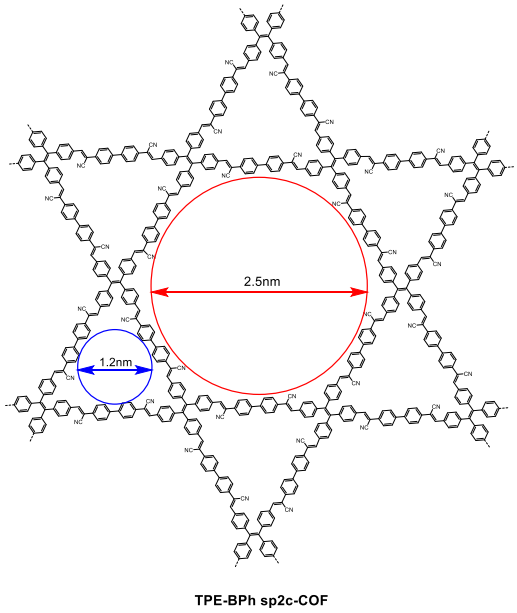


Figure 1. The structure of TPE-BPh sp^2c-COF.

Powder X-ray diffraction, nitrogen-sorption measurement and thermogravimetric analysis revealed that the TPE-BPh sp^2c-COF is a crystalline porous polymer with good thermal stability. Interestingly, the TPE-BPh sp^2c-COF exhibited unique optical and electrical properties. The electronic adsorption spectrum revealed a red shift of absorption peak and significant narrowing of the optical band gap compared to its imine-linked COF counterpart.

Design and Synthesis of Highly Luminescent sp^2 Carbon-Conjugated Covalent Organic Frameworks

○JIANG Weiming, JIANG Donglin*

Field of Energy and Environment, School of Materials Science, Japan Advanced Institute of Science and Technology (JAIST), 1-1 Asahidai, Nomi 923-1292, Japan

Tel: 0761-51-1542, Fax: 0761-51-1149, e-mail: s1610414@jaist.ac.jp

G40

Design and Light-Emitting Functions of Hydrazone-Linked Covalent Organic Frameworks

（JAIST）○LI Zhongping and JIANG Donglin*

Covalent organic frameworks (COFs) are a class of crystalline porous polymer with periodic skeletons and predesignable pores. COFs have received great attention with applications in various areas, including gas adsorption, optoelectronics, catalysis and proton conduction. However, COFs with high luminescence efficiency, large porosity and excellent stability are difficult to achieve.

Here, we report a new class of luminescent COF based on hydrazine linkages. The DETHz-Py COF (Figure 1) was successfully synthesized through Schiff-base condensation reaction of 2,5-diethoxyterephthalohydrazide (DETHz) and 1,3,6,8-tetrakis(4-formylphenyl)pyrene (TFPPy) under solvothermal conditions in 87% isolation yield. The new COF was characterized by various analytical methods.

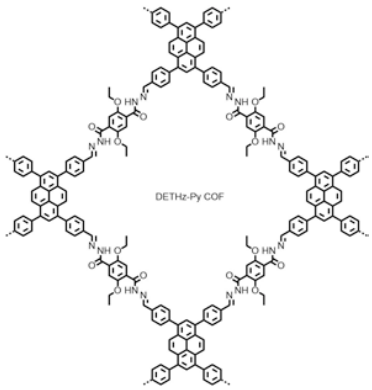


Figure 1. The structure of DETHz-Py COF.

The hydrazone-linked DETHz-Py COF features permanent porosity with large surface area over 1000 $m^2 g^{-1}$ and displays excellent thermal stability up to 300 °C under nitrogen. The DETHz-Py COF also shows good chemical stability. The DETHz-Py COF samples were dispersed in DMF, THF, water, and aqueous HCl (1M) and NaOH (1 M) solutions at room temperature for 12 h. Notably, all the samples retained strong diffraction peaks in the X-ray diffraction spectra. Interestingly, DETHz-Py COF possesses a strong emission peak at 560 nm with high absolute quantum yield of 4 % in the solid state. Especially, the new COF enables a highly selective and sensitive response to fluoride ion.

Design and Light-Emitting Functions of Hydrazone-Linked Covalent Organic Frameworks

○LI Zhongping, JIANG Donglin*

Field of Energy and Environment, School of Materials Science, Japan Advanced Institute of Science and Technology (JAIST), 1-1 Asahidai, Nomi 923-1292, Japan

Tel: 0761-51-1542, Fax: 0761-51-1149, e-mail: s1620438@jaist.ac.jp

H01　大腸菌 16S rRNA を標的とした洗浄操作不要な RNA FISH 法の開発

（北陸先端大先端科学技術）○橋本実沙季，狩野千波，中村重孝，藤本健造

Fluorescence *in situ* hybridization (FISH 法)は、蛍光標識したオリゴヌクレオチド(ODN)をプローブとして使用し、組織断片中の染色体の構造を維持したまま標的核酸を検出および定量する方法である 。FISH 法を用いることにより遺伝性疾患の検出や標的核酸のイメージングを *in situ* において行うことが可能となった。しかし、蛍光プローブの検出感度が標的核酸の高次構造に依存するため標的核酸とプローブの配列が一致しても蛍光検出できない場合がある。我々は光架橋性人工核酸である 3-Cyanovinylcarbazole (^{CNV}K)[1] を有するビーコンプローブを設計し、光架橋によりプローブと標的核酸をハイブリダイズさせ蛍光強度増幅を目的とした新規 FISH 法を開発した。これにより、洗浄等の条件や標的核酸の高次構造に依存せずに大腸菌(*E. coli*)の固定化細胞において 16S rRNA を蛍光検出することに成功した[2]。しかし、Wash 操作を行うため生細胞への応用は難しい。そこで標的核酸が存在する場合にのみ蛍光強度が上昇するビーコンプローブに着目し、従来法では検出が難しいとされた RNA 配列の生細胞イメージングのための洗浄操作不要な新規 RNA FISH を検討した。

光架橋前後に各 Eco343 シリーズビーコンプローブで処理した *E. coli* を観察し光架橋性ビーコンプローブを評価した。*E. coli* 細胞は、先行研究に従いパラホルムアルデヒドで固定したのち各ビーコンプローブで処理した。Cy3 蛍光画像は、共焦点レーザー走査顕微鏡(CLSM)により観察した。60 秒間の光照射後、Eco343_K9 の相対 Cy3 蛍光強度は、光照射前と比較して 9.3 倍増加した。

これらの結果から ^{CNV}K を有する光架橋性ビーコンプローブを用いることにより、洗浄操作なしで標的核酸を検出できる新規 RNA FISH の開発に成功した[3]。これは生細胞における RNA イメージングの有用な技術であると考えられる。

参考文献

1. Y. Yoshimura; K. Fujimoto, *Org. Lett*., **2008**, *10*, 3227.
2. K. Fujimoto, et al., *Bioorg.Med.Chem.Lett.,* **2016** , *26*, 5312
3. S. Nakamura; C. Kano; K. Fujimoto, *Chem. Lett*, **2017**, in press

---

Development of wash-free RNA FISH to 16S rRNA in *E.coli*

Misaki Hashimoto, Chinami Kano, Shigetaka Nakamura, Kenzo Fujimoto

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

Tel: 0761-51-1673, Fax : 0761-51-1671, e-mail: kenzo@jaist.ac.jp

H02 光照射をトリガーとしたリポソーム外部から内部への DNA 輸送系の開発

（北陸先端科学技術大学院大学）○上原敦晴、長谷川貴司、中村重孝、藤本健造

リポソームは脂質二分子膜からなる閉鎖小胞であり、細胞膜のモデル系としてだけでなく、DDS における担体としての役割も期待されている。DDS を必要とする医薬として核酸医薬があげられる。核酸医薬は異常配列の遺伝子発現を特異的に抑制する副作用の少ない医薬であるが、核酸分解酵素や細胞膜の影響で送達が困難であるため、実用化には薬物担体に封入する必要がある。リポソームは修飾が可能であり生体適合性の向上や温度感受性リポソームなどの報告もされている。これまでの研究から、負電荷を有するリポソームにおいて負電荷脂質が凝集することによるリポソームの構造変化が報告されている[1]。そこで、本研究ではリポソームの構造変化を誘起する手法として、同じく生体高分子であり負電荷を有する DNA に注目した。DNA はリン酸ジエステル部分に負電荷を有しているとともに、配列を制御することにより、様々な DNA ナノ構造を構築することが報告されている。我々はこれまでの研究において光応答性人工核酸である 3-シアノビニルカルバゾール(^{CNV}K)[2]を用いた光照射をトリガーとした DNA ナノ構造構築を報告している。そこで、リポソーム表面において光照射をトリガーとして DNA ナノ構造体を構築することにより、DNA 由来の負電荷を凝集させ、リポソームの構造変化を誘起出来るのではないかと考えた。

リポソーム表面において光照射と DNA をトリガーとして DNA ナノ構造構築するために、Hybridization Chain Reaction(HCR)を用いた。また、各オリゴ DNA はリポソーム表面に固定するためコレステロール修飾を行い、蛍光顕微鏡観察の為の蛍光剤 Cy3 を導入したオリゴ DNA を設計・合成した。また、リポソームは 10 mM DOPC クロロホルム溶液、10 mM グルコースメタノール溶液をダーラム管にいれ混合し、窒素ガスによる乾燥、真空ポンプによる脱気、を行い、脂質フィルムを調整した。その後超純水を 200 μL 加え、37° C で 2 時間インキュベートし、リポソーム溶液を作成した。その後、光応答性人工核酸を含む DNA を加え、共焦点顕微鏡による観察を行った。光照射により、リポソームの内部に Cy3 蛍光が観察されたことから、リポソーム内部に核酸が取り込まれていることを確認した。このことからリポソーム表面において光架橋された DNA ナノ構造を構築することにより、リポソーム内部へと DNA を輸送出来たと考えられる。

1. N. Shimokawa, H. Himeno, T. Hamada, M. Takagi, S. Komura, D. Andelman, *J. Phys. Chem. B*, **2016**, *120,* 6358.
2. Y. Yoshimura, K. Fujimoto, *Org. Lett.*, **2008**, *10,* 3227.

Photo-triggered DNA transportation to inside liposome

Nobuharu Uehara, Takashi Hasegawa, Shigetaka Nakamura, Kenzo Fujimoto

Department of Advanced Institute Science and Technology, Japan Advanced Institute of Science and technology,

Ishikawa 923-1211, Japan. Tel:0761-51-1673, e-mail: kenzo@jaist.ac.jp

H03 光誘起型 double duplex DNA を経由した細胞内遺伝子発現の光制御

（北陸先端科学技術代学院大学）○洪揚竣，川端勇人，中村重孝，藤本健造

核酸類による遺伝子発現制御は生命機能の解明に役立つ手法であるとともに、特定の遺伝子の発現を抑制することにより、遺伝子疾患の治療に役立てることが可能である。近年では、siRNA 法やアンチセンス核酸など核酸医薬として注目されている。その中でもゲノム DNA に作用し、遺伝発現を抑制するアンチジーン法は遺伝子発現を持続的に抑制することが可能である [1]。しかし、ゲノム DNA は長い二本鎖構造を形成しており、細胞内で非常に安定なため、ゲノム DNA に作用するようなアンチジーンプローブの合成は非常に困難である。アンチジーンプローブには二本鎖 DNA に割り込んで作用する高い挿入能力、高い結合力が求められる。Nielsen らは負電荷を持たない PNA を用い、ゲノム DNA に対して作用するアンチジーンプローブを報告している。また、小宮山らは 2,6-diaminopurine や 2-thiouracil を用いることにより、プローブ同士のハイブリダイゼーションを抑制できることを報告しているが、可逆的な結合ゆえにアンチジーン効果の持続性に問題があると考えられる。

我々はこれまで超高速光架橋素子である 3-シアノビニルカルバゾール(^{CNV}K)[2] を含むプローブを用いた、細胞内アンチセンス効果の光制御を報告している [3]。^{CNV}K を含むオリゴ DNA(ODN)は 366 nm の光を数秒照射することにより相補な DNA もしくは RNA と光架橋可能である。さらに二本鎖 DNA に対して光架橋可能な核酸プローブを既に報告しており、光照射をトリガーとした double duplex DNA 構造が形成可能である [3]。本研究ではゲノム DNA に対して光架橋なアンチジーンプローブを合成し、double duplex DNA 構造を介した細胞内遺伝子発現制御の検証を行った。細胞核内に導入するため、S 化したアンチジーンプローブに核局在化シグナル(NLS)を付与した。細胞内にリポフェクションした後、光照射を行い、遺伝子発現を追跡した。その結果、光照射により遺伝子発現が抑制されていること、また、持続的に遺伝子発現を抑制できていることが明らかとなった。

1. B. Cheng, R. L. Fournier, P. A. Relue, J. Schisier, *Biotechnol. Bioeng.,* **2001**, *75*, 220.
2. K. Fujimoto, A. Yamada, Y. Yoshimura, T. Tsukaguchi, T. Sakamoto, *J. Am. Chem. Soc.,* **2013**, *135*, 16161.
3. T. Sakamoto, A. Shigeno, Y. Ohtaki, K. Fujimoto, *Biomater. Sci.,* **2014**, *2*, 1154.
4. S. Nakamura, H. Kawabata, K. Fujimoto, *Chem. Commun.*, **2017,** *53*, 7616.

Photochemical-regulation of gene expression in vivo via photoinduced double duplex invasion DNA

Hung Yang Chin, Hayato Kawabata, Shigetaka Nakamura, Kenzo Fujimoto

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

Tel:0761-51-1673,　kenzo@jaist.ac.jp

H04　光をトリガーとしたATP依存型オリゴ核酸放出システムの開発

（北陸先端科学技術大学院大学）○松野仁志，中村重孝，藤本健造

生体内では、様々な生体分子(核酸、タンパク質、小分子など)が相互作用して複雑な生体機能を実現している。相互作用する生体分子のネットワークは、生細胞において様々な本質的な機能を果たす。特に、アデノシン三リン酸(ATP)は、生細胞のエネルギーを輸送し貯蔵する上で重要な役割を担っている。これらの関係性を理解するには個々の役割を理解し、定量的な相互作用を確認する必要がある。近年では、ATP アプタマーと呼ばれる特異的配列が ATP と相互作用することも報告されている。

本研究室では、3-シアノビニルカルバゾール(^{CNV}K)[1]を含むオリゴデオキシヌクレオチド（ODN）が、数秒間の光照射により相補鎖中のピリミジン塩基と光架橋可能であることを報告している[1]。既に生細胞内におけるアンチセンス効果の光制御[2]やFISH法[3]など、細胞内で利用可能であることを実証されている。さらに光架橋 DNA は、DNA 鎖置換を用いることにより配列特異的に光開裂させることにも成功している[4]。

そこで本研究では、この鎖交換反応を用いた配列特異的な光開裂反応の知見を基に、ATP 濃度に依存した DNA シグナルの放出が可能となれば、放出された DNA シグナルが遺伝子発現を制御することにより ATP 濃度依存的な遺伝子発現制御が出来るのではないかと考えた。そこで、ATP アプタマーと CNVK 含有核酸シグナルをハイブリットさせた ATP 結合性 DNA アプタマーを作成し、ATP 濃度に依存した核酸シグナルの放出系を構築することとした。本研究の ATP 依存型オリゴ核酸放出システムは光照射により ATP 濃度依存的に核酸シグナルを放出していることが確認された。

1. K. Fujimoto, A. Yamada, Y. Yoshimura, T. Tsukaguchi, T. Sakamoto, *J. Am. Chem. Soc.,* **2013**, *135*, 16161.
2. T. Sakamoto, A. Shigeno, Y. Ohtaki, K. Fujimoto, *Biomater. Sci.*, 2014, *2*, 1154.
3. S. Nakamura, C. Kano, K. Fujimoto, *Chem. Lett*, 2017, *in press*,
4. S. Nakamura, H. Kawabata, K. Fujimoto, *ChemBioChem*, **2016**, *26*, 5312.

Development of photo-triggered ATP-dependent oligo nucleic acid release system

Hitoshi Matsuno, Shigetaka Nakamura, Kenzo Fujimoto

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

Tel: 0761-51-1673, e-mail: kenzo@jaist.ac.jp

H05

3-ビニルカルバゾール誘導体を用いたメチルシトシンとの光架橋反応解析

（北陸先端科学技術大学院大学）○中島 涼、中村 重孝、藤本 健造

ヒトの遺伝情報を司る DNA の後天的な修飾により遺伝子発現の制御がなされることをエピジェネティックな制御と呼ぶ。その中にはヒストンのアセチル化による転写の活性化や、DNA におけるシトシン(C)5 位がメチル化されることで 5-メチルシトシン(^{m}C)となり遺伝子発現を制御するといった例がある。このメチルシトシンは正常細胞とがん細胞における反復配列や CpG 領域にてメチル基修飾されている割合に顕著な違いがあることが報告されている。そのため、メチルシトシンの検出は DNA レベルにおけるがん細胞検出に活用が期待され、その最適な手法の確立が急務となっている。しかし、メチルシトシンを配列選択的に識別する方法はなく、限られた検出法により確認が可能となっている。従来法としては、Bisulfite 法や免疫染色法といった方法が挙げられるが、これらの手法は煩雑で長時間に及ぶ処理、定量性の低さ、溶媒を用いる手法といった問題から生体内では利用できないといったデメリットを抱えている。

本研究室にて開発された光応答性人工核酸である ^{CNV}K(3-cyanovinylcarbazole nucleoside)は、366 nm の光照射を数秒行うことにより標的のピリミジン塩基に対して架橋可能であり、これまでにシトシンと比較してメチルシトシン優先的に光架橋することを見出している [1,2]。このメチルシトシン優先的な光架橋反応において、^{CNV}K のビニル基周辺の置換基の影響が大きいと考えられる。

そこで本研究は置換基の異なる 3-ビニルカルバゾール誘導体を新規に合成し、C と ^{m}C に対して光架橋反応を行うことで配列選択的なメチルシトシンの検出に利用可能かどうかを検討した [3]。

1. Y. Yoshimura, K. Fujimoto., *Org. Lett*., **2008**, *10*, *15*, 3228.

2. K. Fujimoto, K. Konishi-Hiratsuka, T. Sakamoto., *Int. J. Mol. Sci.*, **2013**, *14*, 5765.

3. S. Sethi, Y. Takashima, S. Nakamura, K. Fujimoto., *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2017**, *27*, 3906.

Photo-cross-linking analysis of 5-methylcytosine using 3-vinyl-carbazole derivatives.

Ryo Nakajima, Shigetaka Nakamura, Kenzo Fujimoto

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

Tel: 0761-51-1673, e-mail: kenzo@jaist.ac.jp

H06 チミンダイマーの光修復を指向した新規光増感剤を含む分子系の構築

（北陸先端科学技術大学院大学）○神保亮輔，中村重孝，藤本健造

紫外光の照射により引き起こされるゲノム DNA 上でのチミンダイマーの形成は皮膚がんの原因となる。チミンダイマーは太陽光の照射により容易に形成されるものの、細胞内においては光修復酵素によりチミンダイマーは修復される。しかし、一部疾患においては光修復酵素の機能低下もしくは全く機能せず、チミンダイマーの形成ゲノム DNA 上に変異として蓄積され重大な疾病につながる。このような疾患に対する治療法として人工的なチミンダイマー修復法の開発が進められている。これまでにチミンダイマーの化学的な修復として、フラビンをドナーとする電子移動によりチミンダイマー内のシクロブタン環が開裂することによる修復法などが報告されている。

我々はこれまでにカルバゾールを光増感剤として用いた 365 nm の光照射によりチミンダイマーの光修復が可能であることを報告している[1]。しかし、生体内においてチミンダイマーは二本鎖のゲノム DNA 上で形成されるため、ゲノム DNA に対してアプローチする手法と組み合わせる必要がある。我々は光誘起型 Double duplex DNA 構造を報告しており、本手法を用いて二本鎖 DNA に対しても光架橋することが可能である[2]。しかし、光誘起型 Double dueplx DNA 構造は 385 nm 以下の波長では誘起出来ないため、チミンダイマーの光修復をより長い波長で行う必要がある。

本研究では、より長波長の光照射によるチミンダイマーの光修復を目指し、ドナーとなる分子の探索を行うとともに、ゲノム DNA の様な二本鎖 DNA 中のチミンダイマーを修復可能な新規 DNA 操作法に関して検討を行った。

1. Y. Yoshimura, K. Fujimoto, *Chem. Lett.*, **2006**, *35*, 386.
2. S. Nakamura, H. Kawabata, K. Fujimoto, *Chem. Commun.*, **2017**, *53*, 7616.

Synthesis of ODN containing novel photosensitizer toward for photo-repair of thymidine dimer

Jimbo Ryosuke, Shigetaka Nakamura, Kenzo Fujimoto

Department of Advanced Science and Technology, Japan Advanced Institute of Science and Technology, Asahidai 1-1, Nomi, Ishikawa923-1292, Japan

Tel:0761-51-1673,　kenzo@jaist.ac.jp

H07

光クロスリンク及び光ライゲーションにおける光反応性に関する分子機構解析

（北陸先端科学技術大学院大学） ○山口翼， 中村重孝， 藤本健造

核酸類光架橋反応は、核酸類の検出・制御・操作において有用な手法である。これまでソラレンやクマリンなどが光架橋性人工核酸として報告されている。それら人工核酸を含む核酸プローブは光照射をトリガーとしてその機能を時空間的に制御することが可能である。当研究室では様々な光応答を有する人工核酸塩基を開発しており、3-cyanovinylcarbazole nucleoside(^{CNV}K)[1]を用いた配列選択的核酸光クロスリンク反応、5-carboxyvinyldeoxyuridine(^{CV}U)[2]を用いた鋳型依存的光ライゲーション反応など光を用いた核酸類の操作法について報告している。これら光応答性人工核酸は、核酸中の近接するピリミジン塩基に対して特異的に結合する。また光架橋対象塩基がシトシンの場合、チミンやウラシルの場合と比較し反応性が低下するが、その分子機構についてはまだ解明されていない。そこで本研究では、二本鎖 DNA のシトシン並びにシトシンの対合塩基となるグアニン、イノシンや 2-アミノプリンの電子状態に着目し、これら塩基の最高被占軌道(HOMO)と最低空軌道(LUMO)のエネルギー準位を密度汎関数理論(DFT)により計算した。本発表では、これらの計算結果をもとに分子軌道のエネルギー準位から 5-ビニル-デオキシウリジン(^{V}C)[3]、5-カルボキシビニル-デオキシウリジン(^{CV}U)、3-シアノビニルカルバゾールヌクレオシド(^{CNV}K)といった光応答性核酸塩基とピリミジン塩基の光反応性を議論する。

1. Y. Yoshimura, K. Fujimoto, *Org. Lett.*, **2008**, *10*, 3227.
2. S. Ogasawara, K. Fujimoto, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2006**, *45*, 4512.
3. Y. Yoshimura, D. Okamura, M. Ogino, K. Fujimoto, *Org. Lett.*, **2006**, *8*, 5049.

Molecular mechanism on photoreactivity in DNA photo-cross-linking and photo-ligation

TsubasaYamaguchi, Shigetaka Nakamura, Kenzo Fujimoto

Department of Advanced Science and Technology, Japan Advanced Institute of Science of Technology.

1-1 Asahi-dai, Nomi, Ishikawa, 923-1292, Japan

Tel: 0761-51-1673, Fax: 0761-51-1671, e-mail: kenzo@jaist.ac.jp

H08　可視光領域の光照射で架橋可能な新規光応答性核酸の合成

（北陸先端科学技術大学院大学）○笹子しのぶ，中村重孝，藤本健造

当研究室で開発された3-cyanovinycarbazole (^{CNV}K)[1]は非常に高い光応答性を有しており、366 nmの光を1秒間照射することによりDNA及びRNA中のピリミジン塩基と配列選択的に架橋することが可能である。本架橋反応は核酸類の制御・操作・検出の観点で非常に有用であり、光化学的シトシンからウラシルへのRNA編集法[2]や19F NMRを用いた核酸類のケミカルシフトイメージング[3]、生細胞におけるアンチセンス効果の光制御[4]といった応用例が報告されている。しかし、これらの技術は366 nmというUV領域の光を照射する必要があるため、細胞への光毒性の問題が懸念される。そこで、本研究では可視光の照射で光架橋可能な新規光応答性核酸の合成を行った。

新規光応答性核酸はカルバゾールよりも共役系を大きくした構造を有するピラノカルバゾールを設計し合成した後、クロロシュガーとカップリングさせヌクレオシド体を得た。定法に従いジメトキシトリチル化、アミダイト化を行った後、DNA自動合成機によりDNA中(5’-TGCAXCCGT-3’)に組み込んだ。28%アンモニア水溶液を用い切り出し、脱保護後にHPLCによる精製を行いMALD-TOFMASによる同定を行い、目的配列の合成が確認できた。チミジンを標的として相補鎖DNA(5’-ACGGGTGCA-3’)と混合し、4 ℃下で400 nmの光照射行った後、UPLC解析を行った。その結果、10秒の光照射により光架橋反応が90%以上進行していることが確認でき、^{CNV}Kよりも長波長で操作可能だということが明らかとなった。さらに、400 nmよりも長波長の光を照射したところ、450 nmの光を60秒間照射で、光架橋率が90%以上進行したことが確認できた。以上の結果から、我々は可視光領域の光照射で架橋可能な新規光応答性核酸の開発に成功した。

1. Y. Yoshimura, K. Fujimoto, *Org. Lett.*, **2008**, *10*, 3227.
2. K. Fujimoto, K. Konishi-Hiratsuka, T. Sakamoto, Y. Yoshimura, *Chem. Commun.*, **2010**, *46*, 7545.
3. S. Nakamura, K. Fujimoto, *Chem. Commun.*, **2015**, *51*, 11765.
4. T. Sakamoto, A. Shigeno, Y. Ohtaki, K. Fujimoto, *Biomater. Sci.*, **2014**, *2*, 1154.

Synthesis of novel DNA photo-cross-linker by photoirradiation in the visible light.

Sasago Shinobu, Shigetaka Nakamura, Kenzo Fujimoto
Department of Advanced Science and Technology, Japan Advanced Institute of Science and Technology, Asahi-dai 1-1, Nomi, Ishikawa, 923-1292, Japan
Tel : 0761-51-1673, e-mail : kenzo@jaist.ac.jp

H09 放射線によるジスルフィド結合の開裂に伴うCpG DNAの放出機構の構築

（北陸先端科学技術大学院大学）○三原純一，中村重孝，藤本健造

近年、非メチル化CpGモチーフが優れたアジュバント活性を有することが明らかになり、腫瘍などに対する免疫治療への応用の可能性が高まってきている。しかし、従来のアジュバントは全身性に強い免疫応答を誘導する[1]という副作用を起こすなどの問題があり、部位特異的に強力なアジュバント活性を誘導できる新しいタイプのアジュバントの開発が強く求められている。ウイルスや細菌由来の非メチル化CpG DNAは、核酸認識受容体のToll like receptor 9（TLR9）に認識されることでサイトカインやインターフェロン産生といった細胞の自然免疫応答を活性化することができることから、ガン等の免疫治療への応用が期待されている[2]。しかし、CpG DNAは全身性に強い免疫応答を誘導するため、医薬品として応用するためには、部位特異的に免疫賦活作活性を制御することが求められている。

TLR9がCpG DNAの二次構造を認識するという仮説に基づき、CpG DNAの二次構造形成を阻害することにより、免疫活性化を制御できるようなCpG ODNを合成することを目的とした。CpG DNAの二次構造形成を阻害する方法として、CpG DNAに分子間および分子内でジスルフィド結合を導入し、これに放射線を照射することにより、細胞内における水和電子の生成にともない、ジスルフィド結合が還元され開裂が起きる。そして、放出されたCpG DNAは、活性体である二次構造を形成することで、TLR 9が認識し免疫システムが活性化される。このようなジスルフィドクロスリンクCpG ODNの設計と合成を行った。しかし、実際に放射線では高い線量を用いらなければ開裂が起きず、生体内での応用が困難であった。

本研究では、さらに低い線量の放射線で開裂が可能な新規ジスルフィドクロスリンクCpG ODNの設計と合成をおこなった。その設計の指針として、ODNの押し出し効果によるDNA鎖交換反応が起きるように設計した[3]。この手法を用いることによりジスルフィド結合で架橋した部位には、付加が大きくかかるため、低線量の放射線によって容易に開裂を起こすのではないかと考えられる。

1. J. M. Ilvesaro, et al., *Mol. Cancer Res.,* **2008**, *6*, 1534.
2. K. Fujimoto, et al., *Bioorg. Med. Chem. Lett*., **2014**, *24*, 3736.
3. S. Nakamura, et al, *ChemBioChem.*, **2017**, *18*, 1.

Construction of release system of CpG DNA with cleavage of disulfide bond by radiation

Junichi Mihara, Shigetaka Nakamura, Kenzo Fujimoto
Department of Advanced Science and Technology, Japan Advanced Institute of Science and Technology,
Asahi-dai 1-1, nomi, Ishikawa, 923-1292, Japan
Tel: 0761-51-1673, email: kenzo@jaist.ac.jp

H10

DNA2 本鎖中の 3-シアノビニルカルバゾールとウラシル誘導体の光架橋反応解析

（北陸先端科学技術大学院大学）　○前田大輔・川端勇人・中村重孝・藤本健造

光応答性オリゴ DNA は核酸類の操作、制御、検出などに利用されており、光照射により時空間的にその機能を制御することが可能である。我々は 3-シアノビニルカルバゾール(^{CNV}K)含有 ODN が 366 nm の光を数秒間照射により相補鎖 ODN 中に存在するピリミジン塩基と光架橋可能であることを報告している。実際に ^{CNV}K を用いることで、19F-NMR を用いた miRNA 検出[1]やアンチジーン法に向けた光誘起型 double duplex DNA 構造の構築[2]などに成功している。この ^{CNV}K を用いた光架橋反応においてピリミジン塩基であるチミンやシトシンで反応速度が異なる他、チミンと５−トリフルオロメチルチミジン(^{TF}T)の様に５位に異なる置換基を有するピリミジン塩基でも反応速度が異なる事を見出している。本研究では、どのような機構により反応速度が異なるのかを調べる為に、5 位に異なる置換基を有するピリミジン塩基と ^{CNV}K の光反応速度解析を行った[2,3]。

5 位に異なる置換基を有するピリミジン塩基である、チミン(T)、ウラシル(U)、フルオロウラシル(^{F}U)、ヒドロキシメチルウラシル(^{HM}U)、^{F}T を有する ODN を合成し、^{CNV}K を含む ODN と光架橋反応を行った。その後、UPLC 解析を行い、光架橋反応速度を算出した。その結果、T と ^{CNV}K の光架橋反応が最も速く、U、^{HM}U、U、^{TF}T の順であることが明らかとなった。また、架橋相手となるピリミジン塩基の LUMO のエネルギー順位と各光架橋速度に高い相関が見られた。

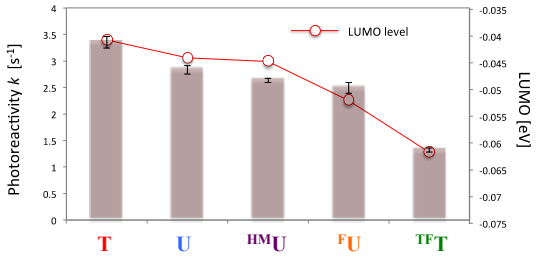


Fig. 1 Relationship of photoreactivity of photo-cross-linking of ^{CNV}K and uracil derivatives and LUMO level of target uracil derivatives.

1. S. Nakamura, K. Fujimoto, *Chem. Commun.,* **2015**, *51*, 11765
2. S. Nakamura, H. Kawabata, H. Muramatsu, K. Fujimoto, *Chem. Lett.*, **2016**, *45*, 887.
3. S. Nakamura, H. Kawabata, K. Fujimoto., *Chem. Commun.,* **2017***, 53,* 7616.

Photo-cross-linking of 3-cyanovinylcarbazole and uracil derivatives in duplex DNA

Daisuke Maeda, Hayato Kawabata, Shigetaka Nakamura, Kenzo Fujimoto

Department of Advanced Science and Technology, Japan Advanced Institute of Science and Technology, 1-1 Asahi-dai, Nomi-shi, Ishikawa, Japan,

Tel: 0761-51-1673, e-mail: kenzo@jaist.ac.jp

H11　二価カチオンと負電荷脂質との相互作用により形成されるドメイン構造

(北陸先端大院)○山本耀悟，下川直史，高木昌宏

【背景と目的】

リポソームを用いたモデル系では、電気的に中性のリン脂質を用いた研究が多く行われてきた。しかし、実際の細胞膜には負電荷脂質も多く含まれている。我々は、負電荷不飽和脂質(DOPG)含有膜に NaCl のような一価の金属イオンを添加した際のドメイン形成を明らかにしてきた[1]。しかし、細胞膜には DOPG 以外にも負電荷脂質が存在し、細胞内外には Mg^{2+}や Ca^{2+}といった二価の金属イオンやポリアミン等の生体分子も存在する。そして、これら二価塩が膜に及ぼす影響については未解決な部分が多く残っている。そこで本研究では、負電荷脂質含有膜へ二価カチオンを添加することによるドメイン形成を明らかにすることを目的とする。

【実験方法】

負電荷不飽和脂質(DOPS)、中性飽和脂質(DPPC)、Cholesterol を混合し、静置水和法でリポソームを精製した。この負電荷脂質含有膜に、一価の金属イオン(NaCl)、二価の金属イオン($MgCl_2$、$CaCl_2$)、二価の生体分子(プトレシン、ヘキサメチレンジアミン)、三価のポリアミン(スペルミジン)を加えた際のドメイン構造の変化を観察した。

【結果と考察】

全ての塩でドメイン構造の変化が観察できた。しかし、変化が現れた濃度域に大きな違いが生じた。一価の NaCl は 300mM だったのに対し、二価の $MgCl_2$は 0.04mM、$CaCl_2$は 0.02mM、プトレシンは 0.5mM、ヘキサメチレンジアミンは 0.1mM、三価のスペルミジンは 5μM であった(Fig. 1)。これにより、ドメインの形成に必要な要素は、価数だけでなく、電荷密度や水との親和性が非常に重要だと考えられる。

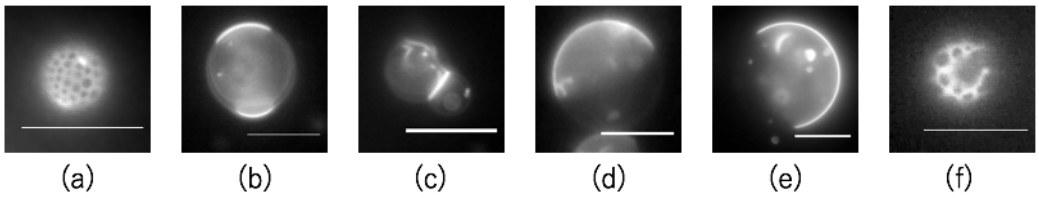


Fig. 1 DOPS/DPPC/Chol=40:40:20 liposome with (a)NaCl 300mM (b)$MgCl_2$ 0.04mM (c) $CaCl_2$ 0.02mM (d)putrescine 0.5mM (e)hexamethylenediamine 0.1mM (f)spermidine 5μM solution

[1] H. Himeno, N. Shimokawa, S. Komura, D. Andelman, et. al *Soft Matter*, **10**, 7959(2014)

Domain structure formed by interaction between divalent cation and negatively charged lipids

Yogo Yamamoto, Naofumi Shimokawa, Masahiro Takagi

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

Tel: 0761-51-1650, Fax: 0761-51-1650445, e-mail: s1610196@jaist.ac.jp

H12 光化学的ピンポイント塩基変換反応における標的シトシンの周辺環境の影響

（北陸先端科学技術大学院大学）○本田望，Siddhant SETHI，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に対する治療法として有用な技術であり、これまで bisulfate などを用いた化学的編集法が報告されている。しかしながら実験条件の煩雑さ等から生体への応用は難しい。我々は 3-シアノビニルカルバゾール(^{CNV}K)[1] を用いた、光化学的なピンポイントの C から U への核酸塩基編集法を報告している [2]。この核酸塩基編集法により、一塩基のミスマッチにより引き起こされる遺伝子疾患病、例えば本来の塩基は T のところが G もしくは C への変異が原因で発症する Leigh 症候群と言った病気の根本的な治療技術への応用が期待される。^{CNV}K を含むオリゴ DNA は相補鎖中のピリミジン塩基と数秒の光照射で架橋することが出来る。この光架橋により自然界では、数万年かかる C から U への脱アミノ化反応を 90℃で 2 時間程度まで加速することが可能である。しかし、編集過程において 90℃の加熱が必要なことから、今後細胞内へ応用していく際の障害となっており、脱アミノ化条件の緩和が必要となっている。これまでに、ビニルカルバゾール誘導体の置換基をシアノ基より親水性の高いものにした 3-メトキシカルボニルビニルカルバゾール(^{OMeV}K)、3-カルボビニルカルバゾール(^{OHV}K)、3-カルボニルアミドビニルカルバゾール(^{NH2V}K)と ^{CNV}K でピンポイントの C から U への変換速度を比較した場合、より親水性が高い置換基を有する ^{OHV}K は C から U への変換を促進するという結果が報告され、親水性が高いほど脱アミノ化が促進されることが明らかとなった [3]。C の対合塩基をグアニン(G)からイノシン(I)へ置換することで標的シトシンとの水素結合数を減少させることにより 37℃という生理学的条件下での C から U への変換が可能になったことが報告されている [4]。これらの結果から、標的となるシトシンの周辺環境の違いが脱アミノ化効率に大きく影響を与えることが示唆された。本研究ではシトシンと対合する塩基が C から U への核酸塩基編集（脱アミノ化）に与える影響について解析した。

1. Y. Yoshimura, K. Fujimoto, *Org. Lett.*, **2008**, *10*, 3227.
2. K. Fujimoto, K. Konishi-Hiratsuka, T. Sakamoto, Y. Toshimura, *Chem. Commun*., **2010**, *46*, 7545.
3. S. Siddhant, Y. Takashima, S. Nakamura, K. Fujimoto, *Bioorg. Med. Chem. Lett*., **2017**, *27*, 3905.
4. S. Siddhant, M. Ooe, T. Sakamoto, K. Fujimoto, *Mol. Biosys.*, **2017**, *13*, 1152.

Effect of surrounding environment of target cytosine in photochemical pinpoint base conversion

Nozomi Honda, Siddhant SETHI, Yasuharu Takashima, Shigetaka Nakamura, Kenzo Fujimoto
Department of Advanced Science and Technology, Japan Advanced Institute of Science and Technology, 1-1 Asahidai, Nomi, Ishikawa 923-1292 Japan
Tel: 0761-51-1673, Fax: 0761-51-1671, email: kenzo@jaist.ac.jp

H13　酸化コレステロールを含む脂質二重膜での相分離

（北陸先端大院）○志水誠，下川直史，高木昌宏

【背景と目的】

生体膜にはスフィンゴ脂質とコレステロールに富んだラフトと呼ばれる領域が形成されていると考えられており、細胞機能の理解において重要視されている。ラフトの構成成分であるコレステロールは生物の生命活動の中において、様々な要因で容易に酸化される。しかし、酸化されたコレステロールがラフトに及ぼす影響についての理解は十分ではない。単純な組成、特に飽和脂質・不飽和脂質・コレステロールから成るリポソームは、低温においてラフトのモデル系として注目されている飽和脂質とコレステロールに富んだ液体秩序相を形成することができる。そこで本研究は、酸化コレステロールを含むリポソームを作製し、顕微鏡により相分離の観察を行う。飽和脂質・不飽和脂質・コレステロールから成る系をコントロールとし、コレステロールを徐々に酸化コレステロールに置き換え、段階的に酸化されることにより液体秩序相がどのような影響を受けるか考察する。

【実験方法】

不飽和脂質（DOPC），飽和脂質（DPPC），コレステロール（Chol）を用いて、液体秩序相を形成しやすい組成、DOPC/DPPC/Chol=40:40:20、20%のコレステロールを 5%ずつ酸化コレステロール(7-keto,7β)に置き換え観察を行った。また、固体秩序相を形成しやすい組成、DOPC/DPPC/Chol=45:45:10 においても同様の実験を行った。

【結果】

DOPC/DPPC/Chol=40:40:20 において,酸化コレステロールである 7-keto にすべて置き換わると、ドメインが形成されることなく、No domain の リポソームが半分以上形成される。また、7βの場合は､徐々に増加するにつれNo domainが増加することが分かった(Fig.1)。これら､7-keto､7βの違いを詳細に議論するため、Chol を徐々に酸化コレステロールに置き換えドメインの安定性について議論する。

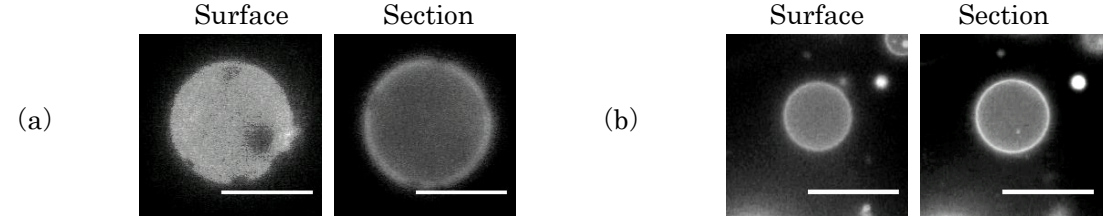


Fig.1 酸化コレステロールを含むリポソームの相分離ドメインの変化

（a）DOPC/DPPC/Chol=40/40/20 (b) DOPC/DPPC/7-keto=40/40/20 Scale Bar:10μm

Phase separation in lipid bilayer membranes containing oxidized cholesterol

Shimizu Makoto, Naofumi Shimokawa, Masahiro Takagi

School of Materials Science, Japan Advanced Institute of Science and Technology, Ishikawa 923-1292, JAPAN　Tel: 0761-51-1650, Fax: 0761-51-1650445, e-mail: s1610087@jaist.ac.jp

H14　3-シアノビニルカルバゾールを用いた光誘起型 double duplex DNA 構造

（北陸先端科学技術大学院大学）
○渡部 康羽, 川端 勇人, 中村 重孝, 藤本 健造

生体機能は DNA から RNA が転写され、RNA からタンパク質が翻訳されるセントラルドグマに従い、様々な機能を発現している。生体機能を制御する方法としてタンパク質翻訳を制御する mRNA を標的とした siRNA 法やアンチセンス法、DNA から RNA の転写を抑制するアンチジーン法などが挙げられる。これらは核酸を用いた遺伝子発現制御に応用可能であり、近年核酸医薬として注目されている。しかし、siRNA 法やアンチセンス法によるタンパク質発現制御は RNA の転写を抑制しないため効果は一時的なものになる。アンチジーン法は人工核酸を狙った DNA と結合することで、転写を行う段階で抑制ができることから持続的な遺伝子発現の制御が可能である。従来のアンチジーン法では DNA よりも電気的に安定な Peptide Nucleic Acid(PNA)[1] をプローブとして 3 重鎖もしくは 4 重鎖構造を形成することで転写を抑制している。しかし、PNA による 3 重鎖もしくは 4 重鎖の形成は安定性に欠けることや熱不可逆性であることが課題になっている。そこで、本研究室で報告している光架橋反応を用いれば標的 DNA に対して安定な共有結合を介した操作が可能ではないかと考え、光照射によるアンチジーン法の制御を目指すこととした。今回は細胞内での光誘起型 double duplex DNA 構造の形成を確認するために、*in vitro* 条件下でプローブの光架橋構造を確認した [2]。

本研究室が開発した人工核酸である 3-cyanovinylcarbazole(^{CNV}K)[3] は高い光応答性を有している。366 nm の光照射を数秒間行うとピリミジン塩基と速やかに架橋し、312 nm の光照射で開裂する可逆性を持ち合わせている。また、プローブ同士で自己架橋することによりアンチジーンとしての活性を失う問題の解決策として、^{CNV}K と対面する位置に 5-cyanouracil(^{CN}U)[4] を組み込むことによりプローブ同士の自己架橋を抑制することが先行研究によって報告されている。^{CNV}K と ^{CN}U を組み込んだプローブを標的 DNA 鎖に invation させて光誘起型 double duplex DNA 構造を形成させることに成功した。

1. T. Vilaivan, C. Srisuwannaket, *Org. Lett.*, **2006**, *8*, 1897
2. S. Nakamura, H. Kawabata, K. Fujimoto, *Chem. Commun.*, **2017**, *53*, 7616.
3. Y. Yoshimura and K. Fujimoto, *Org. Lett.*, **2008**, *10*, 3227.
4. S. Nakamura, H. Kawabata, H. Muramatsu, K. Fujimoto, *Chem. Lett.*, **2016**, *45*, 887.

Photoinduced double duplex invasion of DNA using 3-cyanovinylcarbazole.

Yasuha Watanabe, Hayato Kawabata, Shigetaka Nakamura, Kenzo Fujimoto
Department of Advanced Science and Technology, Japan Advanced Institute of Science and Technology, 1-1 Asahidai, Nomi, Ishikawa 923-1292, Japan
Tel: 0761-51-1673, e-mail: kenzo@jaist.ac.jp

H15　フッ素ラベル化DNAを用いた19F NMRによるB－Z構造転移解析

（北陸先端科学技術大学院大学）
○WANG,Chen，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B型構造の二重らせん構造以外にも三重鎖構造、G-qurduplex構造など多様な構造を形成しており、それらDNAの構造変化と生命機能の関係が明らかとなりつつある。これら多様なDNAの構造の中でも左巻きのZ型DNAは右巻きのDNAと対象的なだけでなく、生命機能を使いする上でも非常に重要な構造であり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などの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リアルタイムで得ることができたならば、疾患の早期診断が可能となると考えられる。しかし、核酸構造検出に一般的に用いられてきた蛍光法は生体透過性が低いため、非侵襲に生体深部の情報を得る手法が求められている。

そこで、本研究では生体深部の情報を得ることができる核磁気共鳴法に注目した。特に生体内において高いS/N比を実現可能な19F-NMRを用いることとした。フッ素ラベル化されたピリミジン塩基として5-trifluorocytidine (^{TF}C)及び5-trifluorothymidine(^{TF}T)を導入したODNプローブを合成し、DNA B-Zの構造変化に伴う19F NMRシグナルの変化を調べた。

^{TF}Cを導入したODN **1** (5'-CG^{TF}CGCG-3')を合成し、NaCl濃度を変化させ、^{19}F NMRを測定した結果、NaCl添加前は-61.1 ppmにシグナルを確認し、添加後は-61.8 ppmに新しいシグナルを確認した。さらに、同条件でのCDスペクトル測定結果より、核酸構造のB型からZ型への構造変化が確認できた。また、^{TF}C導入したODNプローブに温度変化をさせ、同条件でのCDスペクトル測定したところ、核酸構造のB型からZ型への構造変化の他に、1本鎖DNA由来のシグナルも確認された。今回の19F NMRによる核酸構造解析結果と従来の光学的解析法の結果を比較したところ、おおよそ一致することから、B型、Z型、一本鎖DNAを定量的に解析できていることが示唆された[3]。

1．A. Herbertm, A. Rich, *Genetica.*, **1999**, *106*, 37.
2．F. Galeano, S. Tomaselli, F. Locatelli, A. Gallo, *Semin cell Dev. Biol.,* **2012**, *23*, 244.
3．S. Nakamura, Y. Hui, C. Hirata, F. Kersaudy, K. Fujimoto, *OBC*, **2017**, *15*, 5109.

Detection of DNA B-Z transition by 19F NMR using fluorine labeled pyrimidine

Chen Wang, Hui Yang, Chihiro Hirata, Shigetaka Nakamura, Kenzo Fujimoto
Department of Advanced Science and Technology, Japan Advanced Institute of Science and Technology,
Asahidai 1-1, Nomi, Ishikawa 923-1211, Japan
Tel:0761-51-1673, e-mail: kenzo@jaist.ac.jp

H16　　メダカ *Per1* mRNA のスプライシングバリアントの単離と発現解析

（福井工業高等専門学校　専攻科環境システム工学専攻[1]　物質工学科[2]）
○按察日向[1]，加藤敏[2]，川村敏之[2]

【緒言】　メダカは小型で、止水による飼育も可能なため小スペースで実験が可能である。また、全ゲノム配列も決定されており、脊椎動物の実験モデルとしての利用価値が高い。本研究ではメダカを用い、サーカディアンリズムに関与する *Per1* 遺伝子について解析した。メダカの脳を採取し、そこから RNA を単離後、RT－PCR により *Per1* 遺伝子の発現を調べた。メダカ *Per1* は、スプライシングされた成熟 mRNA は、脳ではほとんど検出できないが、イントロンが存在するままの pre-mRNA が多く存在することがわかった。また、この *Per1* pre-mRNA は、1 日周期で、日の入り後、暗下で増加し、日の出前に最も発現量が高く、日の出後、光により発現が減少していくのではないかということが示唆された。一般的に *Per1* 遺伝子はこれとは逆で、光により発現量が上昇していくことが知られている。本実験で検出した cDNA の配列を調べたところ、イントロン中にストップコドンが存在し、タンパク質バリアントを形成はしないと考えられる。現在、*Per1* pre-mRNA を in vitro で合成し、電気泳動の挙動などから高次構造の有無などを推定する予定である。また、本研究室で構築した動物行動解析装置（図１）で、この遺伝子の発現量の変動とメダカの行動パターンの変化などを解析していく予定である。

【実験操作】　メダカの成魚のオス、メスそれぞれの脳から RNeasy Mini KIit(QIAGEN)を使用し、total RNA を抽出した。この RNA を用い、メダカβアクチン、*Per1* mRNA 由来の cDNA を RT-PCR により増幅し、それぞれの遺伝子の発現量を推定した。また、増幅した *Per1* cDNA を T-vector pMD20 にクローニングし、塩基配列を確定した。日の出から日の入り、次の日の入りまで３時間おき(L0,L3,L6,L9,D0,D3,D6,D9 h)のメダカの脳を解析した(図 2)。

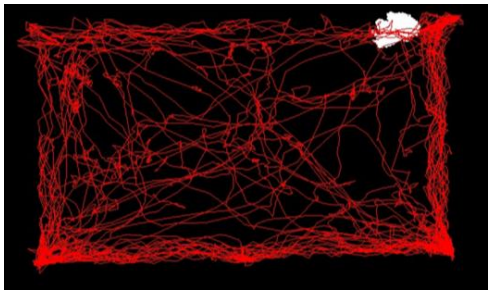


図１　動物行動解析装置

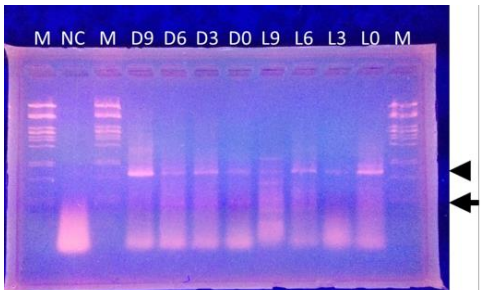


図２　RT-PCR による Per1 遺伝子の発現解析
➡は成熟 mRNA 由来、➤は pre-mRNA 由来 cDNA
NC は逆転写反応を行わず、PCR 反応のみ行った

Isolation and gene expression of medaka(Oryzias latipes)　Per1 mRNA splicing variant

Hyuga Ajichi, Satoshi Kato, Toshiyuki Kawamura
Department of Chemistry and biology, National Institute of Tecnology, Fukui College, Geshi-cho Sbae-city Fukui 916-8507, Japan
Tel: 0778-62-8297, e-mail: kawamura@fukui-nct.ac.jp

H17

二量化スプライシング・リボザイムをユニットとした三角形型 RNA ナノ構造の構築

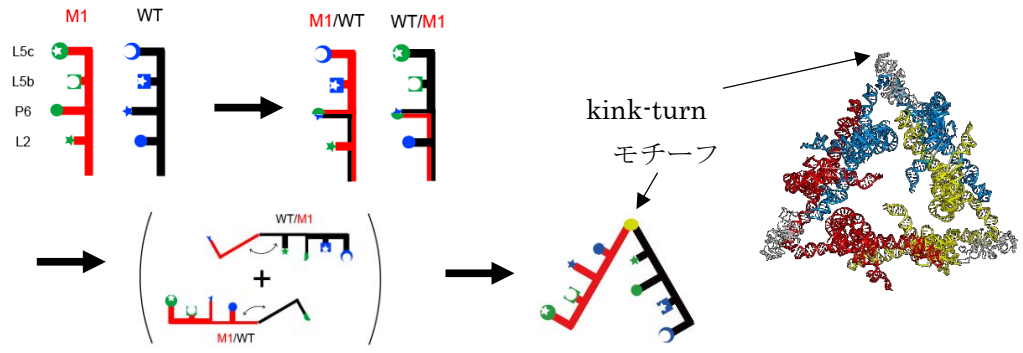
（[1] 富山大理、 [2] 富山大院理工）
○赤木 純矢 [1]、清岡 隆司 [2]、松村 茂祥 [2]、井川 善也 [2]

近年核酸を用いたナノサイズの構造体の研究が盛んに行われている。DNA を用いた構造体の報告は多く存在するが、RNA を用いた報告はまだ例が限られている。RNA は DNA と同様に安定な Watson-Crick 塩基対を形成することができ、DNA より柔軟なため多様な構造をとることが出来る。また、タンパク質のような触媒機能を持ち合わせていることから、RNA を用いれば「機能性ナノ構造体」の構築が期待される。

我々は約 400 塩基長の機能性 RNA であるテトラヒメナ由来グループⅠ（GⅠ）リボザイムを用いたナノ構造体の構築を試みている。このような機能性 RNA をユニットとして RNA ナノ構造の構築を行った例は極めて少ない。今回、GⅠリボザイムを 6 つ含む RNA 集積体の構築を次の手順で検討した。

ⅰ）野生型 GⅠリボザイム（WT）の酵素機能を維持しつつ配列の一部に変異を加えた変異型 GⅠリボザイム（M1）を設計し、ⅱ）WT と M1 を上流と下流に分別後に組み替え二種の「キメラ RNA（M1/WT と WT/M1）」をデザインした。ⅲ）キメラ RNA は単独では正しい三次元構造をとれずリボザイム機能を発揮しないが、2 つを同一溶液中に共存させると相互作用により WT と M1 がリンカーを介して tail-to-tail に連結した形の二量体を形成することを確認した。ⅳ）二量体のリンカーに約 60° の角度を有する kink-turn モチーフを導入し、6 種類のリボザイムを集積させ、閉じた三量体（三角形）の選択的形成を試みた。発表では、これらの手順を実験データに基づき報告する。

二量化型 GⅠ形成の模式図



Selective formation of a catalytic RNA triangle containing six large ribozyme units

Junya Akagi ; Ryuji, Kiyooka ; Shigeyoshi, Matsumura ; Yoshiya, Ikawa
Faculty of Science, University of Toyama, Toyama 930-8555, Japan
Tel: 076-445-6640, e-mail: s1440202@ems.u-toyama.ac.jp

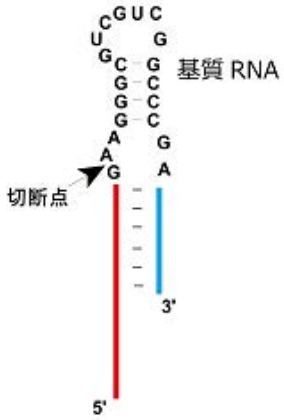
H18

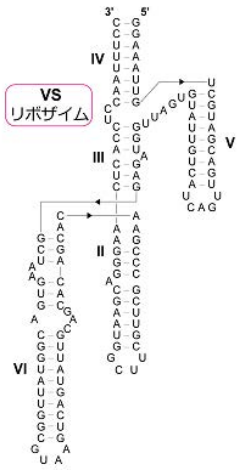
RNA 切断リボザイムを用いた
連続シグナル増幅出力システムの構築

（富山大院理工）○田澤 一真，井川 善也，松村 茂祥

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。RNA 切断リボザイムが触媒する切断反応によって、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 Varkud satellite（VS）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。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。高いターンオーバー能をもつ VS リボザイムを入力分子とする、2 種類の RNA 出力システムを構築した。蛍光 RNA Spinach、および *glmS* リボザイムを活性化する短鎖 RNA の出力に成功した。いずれの場合でも、入力である VS リボザイムがターンオーバーを繰り返し、増幅を伴う RNA 出力が達成された。今後、VS リボザイムの基質 RNA の切断点から 5’側の配列の自由度の高さを活用することで、様々なシステムの入力となる RNA の出力する系としての応用が期待される。





Construction of a signal amplification and output system based on an RNA cleavage ribozyme

Kazuma Tazawa; Yoshiya Ikawa; Shigeyoshi Matsumura

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

Tel: 076-445-6640, e-mail: m1741211@ems.u-toyama.ac.jp

H19 ローリングサークル型増幅による DNA 産物からの RNA 合成の検討

（[1] 富山大学理学部、[2] 富山大学大学院理工学研究部）
○臼井 孝 [1]、井川 善也 [2]、松村 茂祥 [2]

核酸増幅は、生物学および医学にとって非常に重要な技術である。ポリメラーゼ連鎖反応（PCR）は特定の DNA 配列を選択的に増幅することが可能であり、非常に有用である。しかし、PCR 法には高温条件（90℃以上）と温度変化のサイクルが必要なため、生体分子・システムとの適合性が悪い。したがって、DNA 増幅に対する等温的アプローチが広く研究されている。本研究では、等温条件下での DNA 増幅手法の中でも比較的単純な、ローリングサークル型増幅（Rolling-Circle Amplification : RCA 法）に注目した。ローリングサークル型増幅とは、一本鎖環状 DNA を鋳型として、強い鎖置換活性を有した DNA ポリメラーゼを用い、酵素の進行方向にある DNA 同士の水素結合を解離させ、新たな相補鎖を伸長させる増幅法である。すなわちこの手法では、高度な反復配列と枝分かれ構造をもった、非常に長大な DNA 分子が生成される。

DNA 上の配列情報の増幅という観点で考えた場合、RCA 法は非常に簡便で優れた方法である。しかし、あらゆる生物の遺伝情報は DNA レベルの一次配列から RNA への転写、もしくはさらにタンパク質への翻訳を介することで、生体機能分子（機能性 RNA・タンパク質）として発現する。つまり、DNA 上の遺伝情報のみでは、生体機能としては意味を成さない。すなわち、増幅した配列情報から機能を発現させるためには、RCA 法により増幅された巨大 DNA 分子から、まず転写により RNA を合成する必要がある。しかし、反復配列と分岐構造をもった長い DNA からの RNA 転写については、これまで詳細に解析されていない。そこで本研究では、鎖置換活性により長鎖 DNA を作り出すことのできるφ29 DNA ポリメラーゼを用いて、等温条件下で DNA を増幅することにより、得られた反復配列をもつ DNA が RNA に転写されたとき、どのような挙動を示すか検討を行っている。

Investigation of RNA synthesis from DNA products by rolling circle amplification

Takashi Usui[1]; Yoshiya Ikawa[2]; Shigeyoshi Matsumura[2]
([1]Faculty of Science, University of Toyama, [2]Graduate School of Science and Engineering, University of Toyama)
Faculty of Science, University of Toyama, Toyama 930-8555, Japan
Tel: 076-445-6640, e-mail: s1440205@ems.u-toyama.ac.jp

H20　自己集積リボザイムを基盤としたRNA三角形の立体拡張

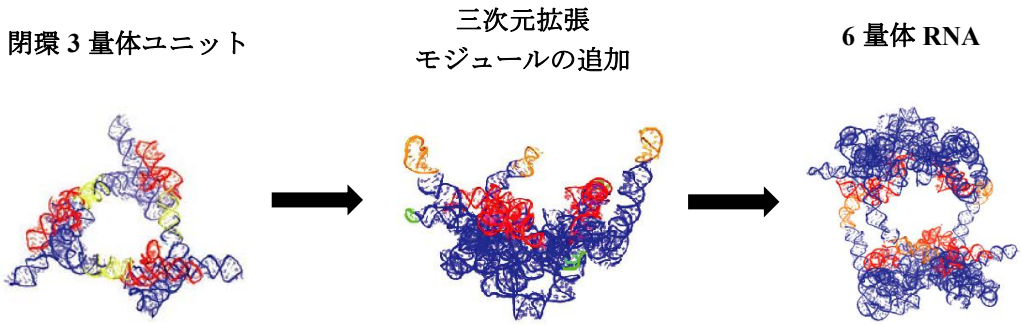
（[1]富山大理，[2]富山大院理工）
○兪 鍇[1]，大井 宏紀[2]，松村 茂祥[2]，井川 善也[2]

近年、RNAナノ構造体の構築の研究が盛んになりつつある。本研究室では、テトラヒメナ由来の約400塩基長のRNA酵素（GIリボザイム）を利用して、RNAナノ構造体の構築を行っている。GIリボザイムをコア・リボザイム（ΔP5）と P5abc の 2 つの構造モジュールへといったん分割し、人為的にP5abc をリボザイムのP8 末端に連結した「人工ユニット」を作り出した。この人工ユニットを素子として、リボザイム３量体三角形構造に集積させることに既成功した。

今回、リボザイム３量体三角形構造を基盤として集積ナノ構造を更に拡張し、リボザイム３量体三角形構造を二層に積み重ねた RNA 集積三次元構造（リボザイム６量体）のデザインを行なった。

基盤となるリボザイム３量体三角形構造にあるP9.2ステムループは三角形の平面より突き出ている。この構造を利用し、P9.2の末端ループに互いに塩基対を形成するモチーフ（kissing-loop モチーフ）を導入することで、2つの三角形RNA構造の間で新たな相互作用を3つ形成できるようにデザインした。このデザインに基づき、リボザイム３量体三角形を二層に積み重ねた RNA 集積三次元構造の構築を行った。

本研究では集積構造のユニットの相互作用モチーフを入れ替えることで系統的に集積状態を変化させ、非変性アクリルアミドゲル電気泳動によって集積状態の解析を行った結果を報告する。



Three-dimensional extension of a triangular RNA based on self-trimerization of ribozymes

Kai Yu[1], Hiroki Oi[2], Shigeyoshi Matsumura[2], Yoshiya Ikawa[2]
([1]Faculty of Science, University of Toyama, [2]Graduate School of Science and Engineering, University of Toyama)
Faculty of Science, University of Toyama, Toyama, 930-8555, Japan
Tell:076-445-6640, email:s1440238@ems.u-toyama.ac.jp

H21

欠失および点変異による c-di-GMP 応答 Vc1 リボスイッチの機能解析

（富山大学理学部[1]、富山大院理工学研究部[2]）
○宮﨑克志[1]，涌井健太郎[1]，松村茂祥[2]，井川善也[2]

リボスイッチは主に原核生物の mRNA の 5’-UTR に存在する遺伝子発現調節エレメントである。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、その認識を受けて自身の構造を変化させることで遺伝子発現を制御する発現プラットフォームの二つの領域から形成される。リボスイッチは RNA 配列のみで構成される機構であるが原核生物の遺伝子発現に深く関与し、人工遺伝子制御システムや新しい創薬ターゲットとしての利用も期待されている。天然リボスイッチの遺伝子制御機構の知見は応用の際の基盤としても必要である。本研究ではコレラ菌ゲノムで同定された bis-(3’-5’)-cyclic dimeric guanosine monophosphate （c-di-GMP）応答型リボスイッチである Vc1 リボスイッチ候補配列に焦点を当てて解析を行った。

Vc1 候補配列のアプタマー領域に変異を導入し、アプタマー部の二次構造を保持しつつ c-di-GMP 結合能の異なる変異体を設計、作成した。この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により、Vc1 候補配列の制御様式（ON 型／OFF 型）を検討した。さらに、定量 PCR による mRNA 量の測定、転写・翻訳によるレポータータンパク質合成のリアルタイム観測を行い、より定量的な解析を行った。加えて、アプタマー部の近傍配列を欠失させ、近傍配列の機能解析を行った。本発表ではこれらの結果を報告する。

Functional analysis of c-di-GMP response Vc1 riboswitch by deletion and point mutations

[1]Katsushi Miyazaki, [1]Kentaro Wakui, [2]Shigeyoshi Matsumura, [2]Yoshiya Ikawa

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

Tel: 076-445-6640, e-mail: s1440233@ems.u-toyama.ac.jp

H22　RNA 切断リボザイムの等温増幅系の確立と最適化

（[1] 富山大学理学部、[2] 富山大学大学院理工学研究部）
○荏原 基力 [1]、井川 善也 [2]、松村 茂祥 [2]

通常、新たな機能をもつ分子は、論理的な設計により構築される。これとは対極の考え方を基盤とする「進化分子工学」では、多くの種類の分子を作製し、その中から目的の機能をもつ分子を選び出し、増幅する操作を繰り返すことで、新たな分子を創出する。この方法では、生物の進化を模した過程により、事前の設計なしに目的の機能をもった分子を得ることができる。生体高分子の一つである RNA は、情報と機能を合わせもつ分子であるため、この進化分子工学の手法を適用しやすい。RNA 切断活性をもつ RNA 触媒（リボザイム）である Varkud satellite（VS）リボザイムは、リボザイムとしては例外的に、分子間（トランス型）でよく働く、高いターンオーバー能を有している。また比較的分子サイズが大きいため、変異を入れることのできる部分が多く、進化工学によってさらに活性を高めることができるポテンシャルをもっていると考えられる。すなわち、VS リボザイムをさらに進化させることで、RNA の酵素機能の限界を知ることができると期待される。

最近、微量の液体を扱うマイクロ流体デバイスを用いて、RNA をはじめとする生体高分子を実験的に進化させる戦略が脚光を浴びている。マイクロ流体デバイスを用いて微小な液滴を作製し、その中に一種類ずつ RNA 分子を封入し、個々の活性を解析し、より高い機能を持つ RNA を含む液滴を分取する。この戦略を用いれば、VS リボザイムの酵素機能をさらに高める進化実験を行うことができる。ただし、そのためには、液滴内で RNA 分子を増幅し、その活性を検出可能レベルまで高める必要がある。

そこで我々は、VS リボザイムを等温で増幅する実験系の確立を目指して、研究を行っている。等温増幅を用いれば、より簡便な実験操作でリボザイムの酵素活性を解析することが可能となる。RNA 複製酵素を用いて VS リボザイムを等温増幅する系は当研究室ですでに確立されているが、RNA 複製酵素は目的としていない RNA も増幅させてしまうため、進化実験に最適ではない。よって現在、転写酵素や逆転写酵素などの複数の酵素を組み合わせることで、VS リボザイムをより限定的に増幅させることのできる等温増幅系の構築を行っている。

Establishment and optimization of an isothermal amplification system for an RNA-cleaving ribozyme

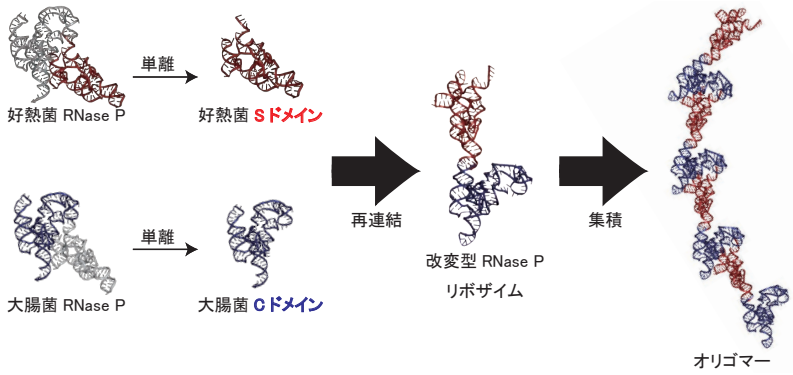
Motochika Ehara, Yoshiya Ikawa, Shigeyoshi Matsumura
Faculty of Science, Chemistry, University of Toyama, Toyama 930-8555, Japan
Tel: 076-445-6011, e-mail: s1440206@ems.u-toyama.ac.jp

H23　RNase P リボザイムを用いた RNA ナノ構造体の設計

([1] 富山大・理, [2] 富山大院・理工) ○青山理紗子 [1], 能澤友梨 [2], 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 に類似しており、遺伝情報の保存・伝達を行う能力に加えて、タンパク質のような触媒としての能力も兼ね備えている。また、通常一本鎖で生合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 構造体の構築が進んでいるが、現状では 100 塩基未満の RNA を用いたデザインが主流であり、数 100 塩基の長さを持つ RNA への拡張が期待されている。そこで、本研究では約 400 塩基の大型リボザイムであるリボヌクレアーゼ P（RNase P）リボザイムを用いて、新規なナノ構造体の構築を目指し、設計及び集積体の性能評価を行った。

RNase P は tRNA 前駆体を切断し成熟させる役割を担っている。その RNA 成分は、基質である tRNA 前駆体を認識する S ドメイン（Specificity domain）と触媒機能を持つ C ドメイン（Catalytic domain）の 2 つのドメインから構成されており、2 つのドメインが三次元的に相互作用することで触媒機能を発揮する。ナノ構造体を構築するために、好熱菌及び大腸菌由来の RNase P リボザイムを S ドメインと C ドメインに分割し、各ドメインを単離し、位置を組み替えて再連結した改変型 RNase P リボザイムを作製した。この改変により、ドメイン間相互作用が分子間に導入され、多分子の集積が可能になる。本発表では、改変型 RNase P リボザイムの設計と集積体形成能について報告する。



Design and construction of a novel RNA nanostructure using RNase P ribozyme

Risako Aoyama, Yuri Nozawa, Megumi Hagihara, Shigeyoshi Matsumura, Yoshiya Ikawa

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

Tel: 076-445-6640, e-mail: s1440201@ems.u-toyama.ac.jp

H24　　オゾン水による *Cladosporium cladosporioides* の殺菌効果

（金工大院工）○大菅史貴、大西克利，土佐光司

1.　緒言

衛生問題に対する国民の意識は高く、わが国の微生物衛生問題に対して殺菌剤などの解決策が考えられている。カビの繁殖の既知既存の解決策には第一として徹底した清掃があり、衛生管理が重要である。一般家庭の浴槽、浴室においてカビ等の繁殖はよく見られている。オゾンの酸化力はフッ素についで強いものであり、殺菌剤の代わりとして期待できる。*cladosporium* をオゾン水で殺菌する為の条件とカビバイオフィルム形成をオゾンで抑制する条件を知る事を目的としている。

2.　実験方法

①　*Cladosporium* を滅菌生理食塩水に加え培地を洗い流した。

②　オゾン水は溶存オゾン濃度 0.1～0.5 mg/L をそれぞれ用意し、オゾン水に菌液を加え、混ぜながら反応させた。反応時間ごとに 2 mL 取り、2mL のチオ硫酸ナトリウム水溶液に入れ反応を停止させ、オゾン濃度を測定した。

③　反応を停止させた溶液を 1 mL ずつ 2 枚ずつとり、PDA 培地に混釈した。1 週間培養後コロニー数の計測を行なう。

3.　実験結果

それぞれの溶存オゾン濃度での殺菌効果を下図に示す。

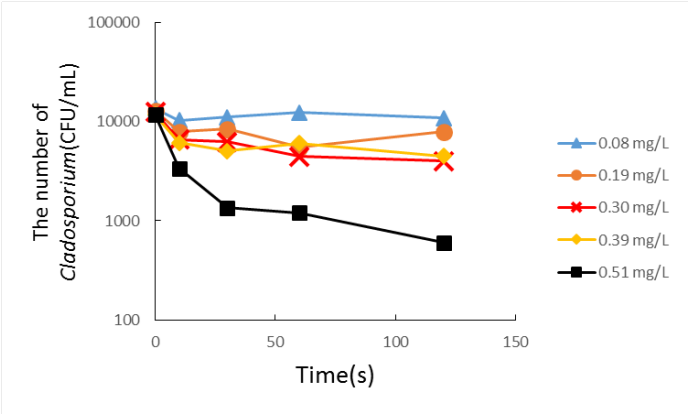


図 1 オゾン水濃度による *Cladosporium* の菌数の変化

オゾン濃度 0.30 mg/L から殺菌効果が見られた。実験開始前の初期オゾン濃度と実験終了後のオゾン濃度を比較するとすべてのオゾン濃度で 0.2 mg/L 程減少していた。この事からこの減少したオゾン濃度分が *Cladosporium* の殺菌に働いたと考えられる。

Sterilizing effect of *Cladosporium cladosporioides* by ozonated water

Fumitaka Osuga, Katsutoshi Ohnishi, 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

H25 従来とは異なる位置のピリミジン塩基と光架橋可能な新規光応答性人工 DNA の合成

（北陸先端科学技術大学院大学）○李雪，中村重孝，藤本健造

光架橋反応は核酸類の制御・検出・操作といった観点から非常に有用な技術である。ソラレンやクマリンなどの光応答性人工核酸を含む oligodeoxynucleotide(ODN)は、光照射によりその機能を時空間的に制御することが可能である。本研究室ではこれまでに、数秒の光照射により相補鎖中のピリミジン塩基と光架橋可能な 3-cyanovinylcarbazole nucleoside(^{CNV}K)[1] やシトシンに対する架橋反応を 10 倍近く高速化させた D-トレオニノール骨格を有する ^{CNV}D[2] などを報告している。また、応用例としても生細胞内でのアンチセンス効果の光制御[3] や RNA 上のシトシンからウラシルへの光化学的変換法[4] などを報告している。

しかし、これまで報告している光架橋素子は光架橋素子の一つ 5'型の塩基の問面のピリミジン塩基と選択的に光架橋する。もし従来とは異なる位置のピリミジン塩基と光架橋することが可能な光クロスリンカーが存在すれば光架橋反応を用いた各アプリケーションの標的配列の制限が少なくなるとともに、その知見を基に構造的に最適な光クロスリンカーの合成も可能となる。本研究ではポストモディフィケーションにより長さの異なるリンカーを介して 3-cyanovinylcarbazole を DNA に導入することにより、リンカーの長さが光架橋位置に与える影響を調べることにより、渋滞とは異なる位置のピリミジン塩基と光架橋可能な新規光応答性人工 DNA の可能性を明らかにする。

1. K. Fujimoto, A. Yamada, Y. Yoshimura, T. Tsukaguchi, T. Sakamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 43, 16161.
2. T. Sakamoto, Y. Tanaka, K. Fujimoto, *Org. Lett.*, **2015**, *17*, 936.
3. T. Sakamoto, A Shigeno, Y. Ohtaki, K. Fujimoto, *Biomater. Sci.*, **2014**, *2*, 9, 1154.
4. S. Nakamura, C Kano, K Fujimoto, *Chem. Lett.,* **2017**, *in press*,

---

Synthesis of novel photo-cross-linkable artificial DNA to pyrimidine of different position.

Li Xue, Shigetaka Nakamura, Kenzo Fujimoto

Department of Advanced Science and Technology, Japan Advanced Institute of Science and Technology, Asahi-dai, Nomi, Ishikawa, 923-1292, Japan

Tel:0761-51-1673, kenzo@jaist.ac.jp

H26　茶に含まれる脂質・脂肪酸

（石川県立大学・生物資源環境）植田香織，○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水産物である。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。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、それらの部位の脂質成分を解明し、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*）と日本最大の産地である静岡茶を、芽、葉、茎の 3 部位に分け、メタノールークロロホルム混合溶媒（Folch 法）で脂質を抽出し、粗製脂質は 1 部をメチルエステル化し、ガスクロマトグラフィー（GC）で総脂質の脂肪酸組成を分析した。また 1 部は、カラムクロマトグラフィーで、各脂質クラスに分画した。主要フラクションはメチルエステル化し、GC およびガスクロマトグラフィーーマススペクトロピー（GCMS）で各脂質クラスにおける脂肪酸組成の分析を行った。

【結果・考察】

黒石茶、静岡茶の脂質含量はそれぞれ、葉 2.3、3.2%、芽 1.7、2.2%、茎 0.5、0.9%となり、環境の良い静岡がすべての部位で高い脂質含量を示した。葉と芽（茶として飲用される部分）は他の植物と比較して、顕著に高い脂質含量であった。総脂質の脂肪酸組成では、両者ともに類似し、いずれも、葉では 55%を超えるα－リノレン酸、10%を超えるリノール酸を有し、高い含量の n-3PUFA を持つことが分かった。一方、茎では、30%以上のα－リノレン酸と 25%を超えるリノール酸が見いだされ、n-3、n-6PUFA ともに相当量を含むことが分かった。脂質クラスは、葉、芽、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り、脂質の多くが葉緑体のチラコイド膜に由来することが示唆された。これらの結果から、黒石茶・静岡茶、両者ともに n-3 PUFA に富むことが分かった。

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*

Kaori Ueta, 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

H27　鎖置換反応を用いた RNA 回路の転写共役条件での動作

（富山大学大学院理工学研究部）○石原 功太郎，井川 善也，松村 茂祥

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的な性質だけでなく、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う基礎的な性質を併せ持つ。この分野ではこれまで、複数種の一本鎖 DNA が相互作用することで特定の機能を示す、「DNA 回路」の研究が盛んに行われてきた。本研究では、もう一つの核酸である RNA を用いた「RNA 回路」に注目した。生体内において、DNA は二重らせん構造をとるのに対し、RNA は一本鎖で存在するため、高い柔軟性を持つ。さらに、RNA は非ワトソン・クリック塩基対を形成することができるため、より複雑な構造をとることが可能である。

細胞内で RNA 回路を動作させる際、DNA の遺伝物質としての安定性から、まず鋳型 DNA を細胞内に導入し、そこから転写反応により RNA 回路を発現させる戦略が考えられる。このとき、RNA 回路は転写反応と共役して（同一条件で）動作する必要がある。

そこで本研究では、転写反応と共役して RNA 回路が動作するか、検討を行った。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（図 1）をモデル系として用い、非変性のポリアクリルアミドゲルによる電気泳動、および蛍光色素を利用した蛍光の検出によって評価を行った。その結果、転写共役条件で、回路の最終生成物（H1:H2）のバンドを確認することができた。現在、一種類の鋳型 DNA からの転写共役条件で RNA 回路が動作する系の確立を目指している。本研究会では、これまでに得られた結果について報告したい。

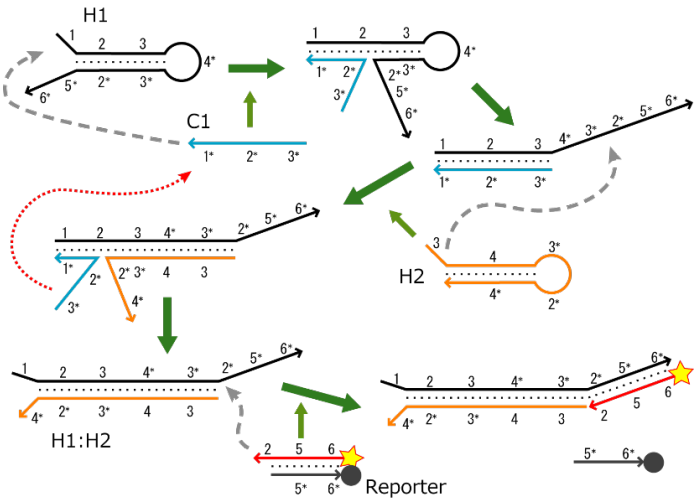


図 1. RNA 鎖置換回路

Operation of an RNA strand displacement circuit under co-transcriptional conditions

Kotaro Ishihara, Yoshiya Ikawa, Shigeyoshi Matsumura

Graduate School of Science and Engineering, University of Toyama

Faculty of science, University of Toyama, Toyama 930-8555, Japan Tel: 076-445-6640,

e-mail: m1741201@ems.u-toyama.ac.jp

H28　ER 内在シャペロンと結合する PDI 系タンパク質の探索

（富山大院理工）○中尾仁美，迫野昌文

【緒言】

小胞体内在レクチン型分子シャペロン calnexin (CNX) および calreticulin (CRT)は、新生糖タンパク質のフォールディングに関わる品質管理機構において重要な役割を果たす。CNX および CRT は PDIs (Protein disulfide isomerase family proteins) のひとつである ERp57 と複合体を形成することがこれまでに明らかとされており、新生タンパク質のフォールディングにおける、ジスルフィド結合形成を補助していると考えられている。近年、CNX, CRT は、ERp57 だけでなく、他の PDIs とも相互作用する可能性が示されたことから [1]、機能性タンパク質の付け替えによるシャペロンの機能拡張が、フォールディングの状況に応じて行われていると予想される。そこで、本研究ではいくつかの PDIs の発現系を構築し、CNX と相互作用する PDIs のスクリーニングを行った。また、新たに見つかった複合体候補の機能的役割について検討を行った。

【方法】

HaloTag 融合 CNX を、Halo リガンド修飾セファロースビーズ上に固定化した CNX 固定粒子を作製した。粒子を用いて、PDIs に対するプルダウン実験を行った。溶液から単離した PDIs を SDS-PAGE で分離し、CBB 染色を行い相互作用の評価を行った。また、タンパク質濃度とバンドの濃さをプロットし、1:1 結合式を用いたカーブフィッティングにより解離定数を導出した。

【結果と考察】

プルダウン実験より、CNX は ERp29 とよく相互作用することが示された [2]。我々は、CRT において ERp29 が ERp57 同様に結合すること見出しており [3]、両シャペロンはどちらも ERp29 と相互作用することを明らかにした。また、CNX-ERp29, CNX-ERp57 の解離定数は、それぞれ 3.7 μM, 4.4 μM であり、おおよそ同程度の強度で相互作用することが示された(Fig.1)。ERp57 との結合が低下する mutant である CNX M346A[4]を用いたところ、ERp29 との相互作用の低下は見られたが完全ではなった。これは、CNX のそれぞれに対する結合様式が同一ではないことを示唆する。ERp29 は通常二量体で存在することから、ERp29 は CNX, CRT を連結するリンカーとして機能していると考えられる。今後、ERp29 二量体を介したシャペロンダイマーの形成について検討を行っていく。

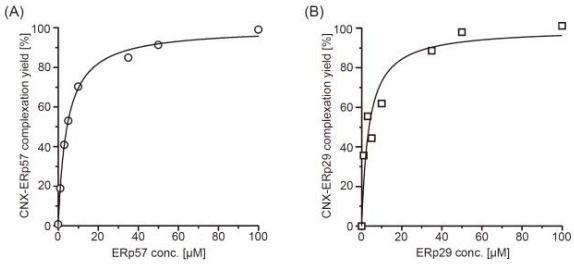


Fig.1. CNX に対する(A)ERp57 および(B)ERp29 の複合体形成収率とカーブフィッティング

1) G. Kozlov et al., *J. Biol. Chem*., 285 (2010) 35551-35557　2) H. Nakao et al., *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 487 (2017) 763-767

3) M. Sakono et al., *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 452 (2014) 27-31　4) G. Kozlov et al., *Structure*, 14 (2006) 1331-1339

Exploration of PDI family proteins interacted with ER-resident molecular chaperone.

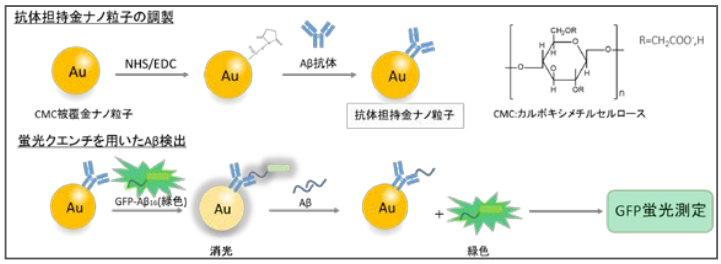
Hitomi Nakao, Masafumi Sakono

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

Tel: 076-445-6845, e-mail: msakono@eng.u-toyama.ac.jp

H29　金属コロイドの蛍光クエンチを利用したアミロイドベータの検出

（[1]富山大院理工,[2]富山高専）○有沢太貴[1]，間中淳[2]，迫野昌文[1]



[背景と目的]アルツハイマー型認知症は、Amyloid-β(Aβ)ペプチド凝集体形成が病因となることから、Aβ ペプチドは重要なバイオマーカーとなる[1]。Aβ ペプチド濃度の測定は、ELISA 法が主流であるが操作手順が多く測定に長時間を要するという問題点がある。本研究では、Aβ 抗体担持金ナノ粒子と融合タンパク質の蛍光クエンチを利用した簡便かつ迅速な Aβ 検出系の開発を行った。

[実験]緑色蛍光タンパク質 GFP と Aβ 抗体(6E10)のエピトープ配列である $Aβ_{1-16}$ ペプチドの融合タンパク質を作製した。蛍光スペクトル測定および Anti-GFP, Anti-Aβ を用いたウエスタンブロッティング、Anti-Aβ 抗体担持磁性粒子を用いたプルダウンにより融合タンパク質の評価を行った。また、anti-Aβ 抗体を担持した金ナノ粒子を調製し、dotblot より評価を行った。

[結果と考察]電気泳動の結果から、作製した融合タンパク質は、Aβ と GFP の配列を有することが確認され、推定分子量との一致も見られた。融合タンパク質の蛍光スペクトルを測定したところ、GFPwt のスペクトルと完全な一致を示した。このことは、Aβ ペプチドの融合により GFP の蛍光特性が影響を受けないことを意味する。また、6E10 抗体を固定した磁性粒子を用いて、融合タンパク質のプルダウン実験を行ったところ、融合タンパク質の磁性粒子への捕捉が確認された。これは、作製した融合タンパク質は非変性状態で抗体と相互作用することを示しており、アミロイドベータ分析における標準物質として機能することが明らかになった。よって、調製した融合タンパク質は蛍光クエンチ反応に用いることができると示唆された。金ナノ粒子は保護剤としてカルボキシメチルセルロース(CMC)を用いて調製した。調製した金表面に 6E10 抗体を結合させた粒子を Anti-IgG 抗体を用いて dotblot より評価を行った。このとき化学発光によりスポットが確認できたため、抗体は金ナノ表面に担持できることが示唆された。今後は調製した Aβ 抗体担持金ナノ粒子と融合タンパク質の蛍光クエンチが生じるか確認していく。

[参考文献]

[1] T. Ochiishi et al., Sci. Rep., 6 (2016) 1-15.

Development of amyloid beta detection system based on fluorescence quenching by gold nanoparticle.

Taiki Arisawa, Atsushi Manaka, Masafumi Sakono

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

Tel: 076-445-6845, e-mail: msakono@eng.u-toyama.ac.jp

H30　DNA 結合タンパク質を用いた遺伝子発現制御

（富山大院理工）○早川涼人，迫野昌文

〔背景と目的〕

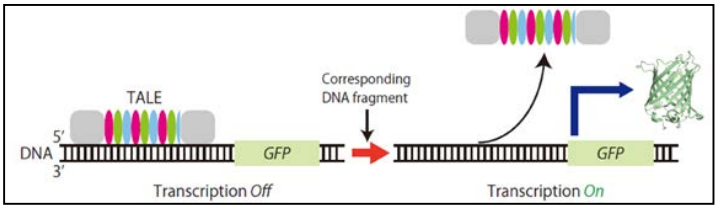
ゲノム編集などで用いられる DNA 結合型タンパク質 TALE は、対応する DNA 配列を読み取り、特異的に結合することが知られている[1]。そのため標的 DNA をターゲットとした治療方法としても期待されている。本研究では、DNA 結合型タンパク質 TALE の標的 DNA に対する特異的な結合を活かして TALE-DNA 複合体形成にともなう mRNA 転写抑制を行い、その後、TALE の脱離を行うことでタンパク質の発現を任意のタイミングで誘導可能になることを期待する。

〔実験〕

Golden Gate クローニング法を用いて DNA 配列 $T(CAT)_5$ を認識する TALE を作製し、ゲルシフトアッセイと ITC によって DNA 結合性を評価した。遺伝子発現制御を行う DNA の塩基配列は、$T(CAT)_5$ 配列が GFP もしくは T7 プロモーターの上流に配置された 2 種類を調製した。各 GFP 発現 DNA を PUREsystem に導入し、TALE 存在下における GFP の発現を行った。インキュベーション後、GFP の発現を蛍光測定およびウエスタンブロッティングから評価した。また、TALE の認識配列となる $T(CAT)_5$ および非認識配列 $T(CAC)_5$ を過剰量添加した条件で同様の実験を行った。

〔結果・考察〕

調製した TALE は $T(CAT)_5$ に対して特異的に結合することが ITC とゲルシフトアッセイから示された。TALE 添加による GFP の発現抑制を行った結果、T7 プロモーター上流に TALE が結合する DNA が効率的に GFP の発現抑制を行うことが蛍光測定から明らかになった。また、Anti-GFP によるウエスタンブロッティングから、TALE 添加により GFP の発現量が抑制されており、その結果蛍光強度が減少したことが示された。次に、TALE が T7 プロモーター上流で結合する DNA を用いて、TALE および $T(CAT)_5$ 存在下における GFP 発現を行った。その結果、GFP 発現の抑制はかからず、TALE を添加していない系の GFP 発現量と遜色ない蛍光強度が示された。一方、$T(CAC)_5$ 存在下では発現が抑制されており、TALE の認識配列応答的な発現制御系が構築できたと考えられる。



〔参考文献〕

1）Mark C. Politz,; Matthew F. Copeland,; Brian F. Pfleger *Chem. Commun.*, **2013**,*49*, 4325-4327.

Gene expression control by using DNA-binding protein.

Ryoto Hayakawa, Masafumi Sakono

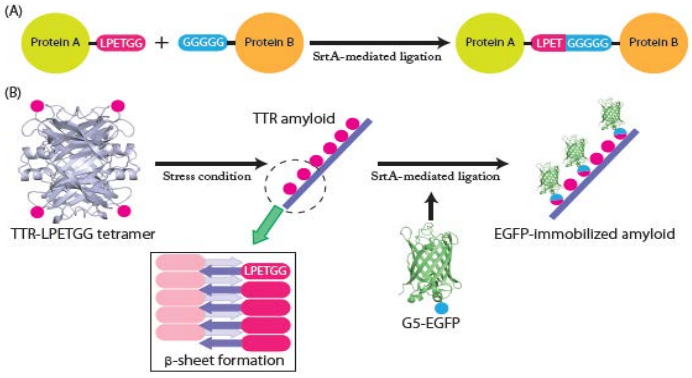
Department of Environmental Applied Chemistry, University of Toyama, Toyama 930-8555, Japan

Tel: 076-445-6845, e-mail: msakono@eng.u-toyama.ac.jp

H31　ペプチド転移酵素 SortaseA を用いた機能性アミロイド繊維の作製

（富山大院理工）○大島立樹，迫野昌文

【背景と目的】タンパク質やペプチドのアミロイド形成を利用したボトムアップ型の機能性ポリマーの作製が注目されている。アミロイド性ペプチドはビルディングブロックとして機能し自己集合的に繊維状の集合体を形成する。その繊維状集合体は非常に物理的強度が強いことから安全性に優れた材料として期待される。しかし、[1]アミロイドに機能を付与するには、アミロイド繊維への機能性分子の固定が必要となるが、いまだ調製に困難が多い。本研究では、ペプチド転移酵素[2]SortaseA(SrtA)を用いたペプチド転移反応を機能性分子固定法として用い、アミロイド繊維に機能性分子共有結合的に固定し、機能性アミロイドを作製することを目的とした。



【方法】アミロイドタンパク質としてトランスサイレチン(TTR)、機能性タンパク質として GFP、ペプチド転移酵素として SrtA を用い、すべて大腸菌タンパク質発現系を構築した。TTR は凝集性の高い variant である V30M, L55P 変異体も作製した。srtA の基質タグとして、Gly5 を GFP の N 末端に融合し、LPETGG を TTR の C 末端に融合した。TTR 2g/L を pH4.4 のリン酸バッファーに溶解し、37 度 72 時間のインキュベートでアミロイド化を行った。得られたアミロイドは遠心分離で回収後洗浄の後、GFP を添加し SrtA による転移反応を行った。

【結果と考察】ThT 蛍光分析によるアミロイド化の評価を行ったところ、TTR L55P は基質タグ(LPETGG)融合の影響なくアミロイド繊維形成が行われた。TEM 観察においても繊維凝集体の形成が確認された。さらに、SrtA 存在下で TTR L55P-LPETGG アミロイドに基質タグ(GGGGG)融合 GFP の固定化が確認された。このとき、固定化による GFP の失活は認められなかった。したがって、TTR L55P はペプチド転移酵素を用いた機能性材料作製の骨格として適していることが示された。また、SrtA 存在下で TTR-GFP 複合体と G5(Gly-Gly-Gly-Gly-Gly)や A5(Ala-Ala-Ala-Ala-Ala)、を反応させた結果、複合体が基質としてふるまい固定物質が切り離されたことが示された。このことから、SrtA 転移反応により、生成物の固定物質の切り離しも容易に行うことができると期待される。

1）Tuomas P. J. Knowles and Raffaele Mezzenga. Adv. Mater. 2016, 28, 6546-6561.

2）Hongyuan Mao, Scott A. Hart, Amy Schink, and Brian A. Pollok. J. AM. CHEM. SOC. 2004. 126. 2670-2671.

Enzymatic preparation of functional amyloids fibrils using sortase A.

Tatsuki Oshima, Masahumi sakono

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

Tel: 076-445-6845, e-mail: msakono@eng.u-toyama.ac.jp

H32　NMR による糖鎖の相互作用解析のための常磁性プローブ合成

（北陸先端大マテリアル）○堀由樹・Yan Gengwei・山口拓実

溶液中の生体分子に関する有効な研究手法の一つは、核磁気共鳴（NMR） 分光法である。NMR法は糖鎖研究においても有用であり、糖鎖の構造決定や相互作用解析においても重要な実験手段となり得る。しかし一般に糖鎖は官能基の多様性が乏しいために、著しくピークが縮重したNMRスペクトルを与えてしまう。またプロトン密度が低いため、核オーバーハウザー効果を利用して原子間距離情報を収集することが難しい。こうした問題を解決するため、私たちは常磁性効果を活用した溶液中での糖鎖の詳細なNMR 解析を可能とする方法の開発に取り組んでいる。[1)]

常磁性化合物のNMR 測定では、常磁性中心と各原子核との間の距離や角度といった空間配置に依存したスペクトル変化が観測される。この性質を応用したNMR 解析を行うためには、常磁性金属イオンを対象となる分子へ位置選択的に導入することが重要である。また、糖鎖の生理機能発現にはカルシウムイオンが密接に関わっているため、その相互作用解析のためにはプローブとなる常磁性金属イオンをカルシウム共存下においても選択的に捕捉することが求められる。そこで本研究では、糖鎖の常磁性NMR 計測を可能とする新規プローブの開発を目的として、ランタニドイオンと安定な錯体を形成する多座配位子1,4,7,10-tetraazacyclododecane-1,4,7,10-tetraacetic acid (DOTA)に着目した。

合成したDOTA 誘導体を糖鎖還元末端へ選択的に連結した後、ランタニドイオンを配位させた。二次元NMR計測の結果、常磁性効果によるスペクトル変化を観測することに成功し、金属イオンとの相対位置に依存した各原子の空間配置情報を求めることができた。さらに、本プローブを用いることで、過剰量のカルシウムイオン共存下であっても定量的に常磁性効果を観察することに成功した。これにより、DOTAプローブが糖鎖のNMR相互作用解析に使用できることを明らかにした。

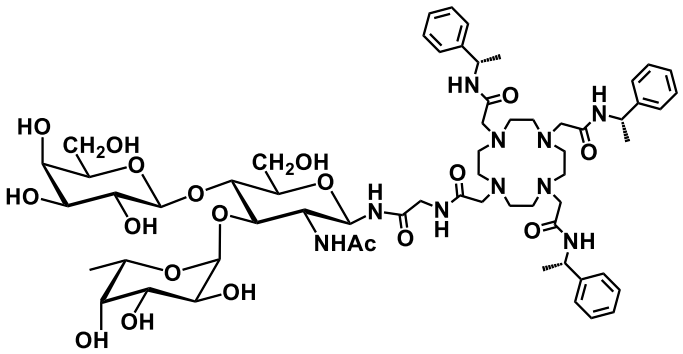


図 1. DOTA プローブを導入したルイス X 型糖鎖

1) K. Kato and T. Yamaguchi, *Glycoconj. J.* **2015**, *32*, 505.

Synthesis of a paramagnetic probe for interaction analyses of oligosaccharides using NMR spectroscopy

Yoshiki Hori, Gengwei Yan, Takumi Yamaguchi
School of Materials Science, Japan Advanced Institute of Science and Technology, Nomi, 923-1292, Japan
Tel: 0761-51-1641, e-mail: s1610168@jaist.ac.jp

I01　ジスルフィド連結ジェミニ型界面活性剤の生成と会合挙動

（金沢大理工）○藤井 あきな，高野 侑奈，淺川 毅，太田 明雄，淺川 雅

【緒言】チオエステルを界面活性剤分子に導入すれば、加水分解によるチオール生成と酸化によるジスルフィド化に伴い、ジェミニ型界面活性剤の生成が期待される。本研究では、疎水鎖末端にチオ酢酸エステルを導入したカチオン界面活性剤 $[C_{12}H_{25}N(CH_3)_2(CH_2)_nSCOCH_3]Br$ (C_{12}nSAc, n = 4, 11, 12)を合成し、水溶液系における会合挙動について検討した。

【実験】25℃における水溶液物性を測定し、臨界ミセル濃度 cmc は電気伝導度法により決定した。ジスルフィド化に伴うジェミニ型界面活性剤の生成は、ODS-100V 逆相カラムを用いた HPLC 分析で確認した。また、会合体サイズは、HORIBA SZ-100 を用いた動的光散乱法により評価した。

【結果と考察】C_{12}4SAc, C_{12}11SAc, C_{12}12SAc 水溶液の電気伝導度は、それぞれ 6.3, 0.78, 0.45mM において明確な屈曲点が現れた。C_{12}11SAc, C_{12}12SAc 系では、高濃度側で第 2 の屈曲点が現れ、二鎖型$(C_{12}H_{25})_2N(CH_3)_2Br$ (DDAB)で観測される臨界ベシクル形成濃度 cvc に対応した。ベシクル特有の青白い溶液となり、346nm における散乱光の急激な増大が観測された。

40℃において C_{12}11SAc を NaOH により加水分解し、24 時間後に HPLC 分析した結果を Fig.1 に示した。210nm で検出された C_{12}11SAc のピーク面積は減少し、11.1 分に $2C_{12}$11SS 由来の新たなピークが出現した。一方、HCl 添加系では加水分解が進行しなかった。

DDAB ベシクルの直径は 20.7nm を示したのに対し、C_{12}12SAc の会合体サイズは 7.5nm 程度であった。(Fig.2) また、アルカリ加水分解に伴い、120nm 程度へとサイズ成長することが分かった。親水性チオエステルの脱離と疎水性ジスルフィドの生成、連結効果によると予想される。

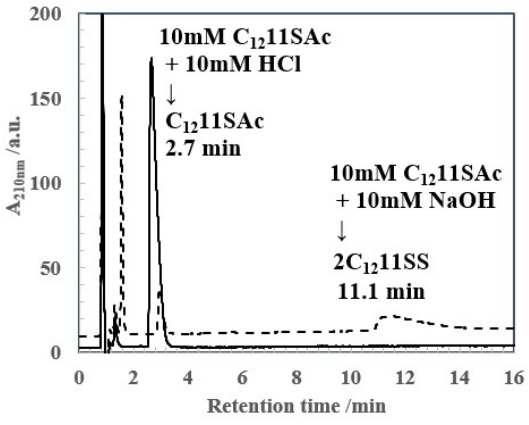


Fig.1 HPLC analysis of 10mM C_{12}11SAc aqueous solution after the incubation for 24 h in 10 mM HCl at 40℃, in comparison with the incubation in 10 mM NaOH.

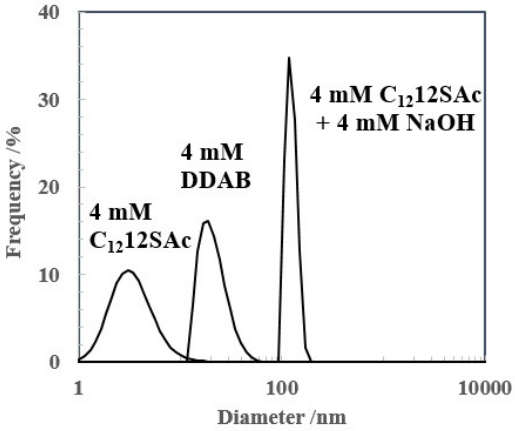


Fig.2 The size distribution of C_{12}12SAc aggregates before and after the incubation for 4 days in 4 mM NaOH at 25℃ in comparison with DDAB vesicular systems.

Generation of Disulfide Linked Gemini Surfactants and Aggregation Behavior

Akina Fujii, Yukina Takano, Tsuyoshi Asakawa, Akio Ota, Hitoshi Asakawa

School of Chemistry, College of Science and Engineering, Kanazawa University, Kakuma-machi, Kanazawa 920-1192, Japan　Tel: 076-234-4765, Fax: 076-234-4800, e-mail: asakawa@t.kazawa-u.ac.jp

J01 遺伝的アルゴリズムと第一原理計算を利用した触媒ナノ粒子の非経験的構造決定

（北陸先端大院）○高棹玄徳，谷池俊明

【緒言】全ての計算化学は材料の分子モデル、すなわち初期構造を入力として必要とする。固体触媒における計算化学の限界は、予測を可能にするほど正確な表面の分子モデルを構築することが非常に困難であることに起因する。すなわち、複雑な固体表面の分子レベル知見は取得し難く、多くの場合、物理化学的な推察に頼らざるを得ない。そこで本研究では、遺伝的アルゴリズムと密度汎関数（DFT）計算の併用により固体触媒のナノ構造を非経験的に決定するプログラムを開発した。遺伝的アルゴリズムは生物の進化を模倣し、最適解を探索する機械学習手法であり、前知見無しでの広大な配向空間の効率的探索に適している。ベンチマークとして一元系ナノ粒子に関するプログラムの実装を完了し、Au ナノ粒子の構造決定を行った。その後、プログラムを一元系から多元系に拡張し、工業的なポリオレフィン製造に用いられる不均一 Ziegler-Natta 触媒の一次粒子の構造決定に着手した。本稿では紙面の都合により後者についてのみ述べる。

【手法】Ziegler-Natta 触媒の担体である $MgCl_2$ に対する構造決定プログラムを実装し、15MgCl_2 二次元クラスターの構造決定を行った。具体的には、イオン結晶の格子点上に、配位数に関する制限の元、乱数を用いて規定数の Mg^{2+}, Cl^-を配置することで初期構造を作製した。遺伝的アルゴリズムにおける世代内構造数は 15 個とし、DFT 計算（GGA-PBE, DNP/ECP）による構造最適化後のエネルギーから適応度を算出し、ルーレット法で親個体を選択し、交叉・変異操作等を経て世代交代を行った。

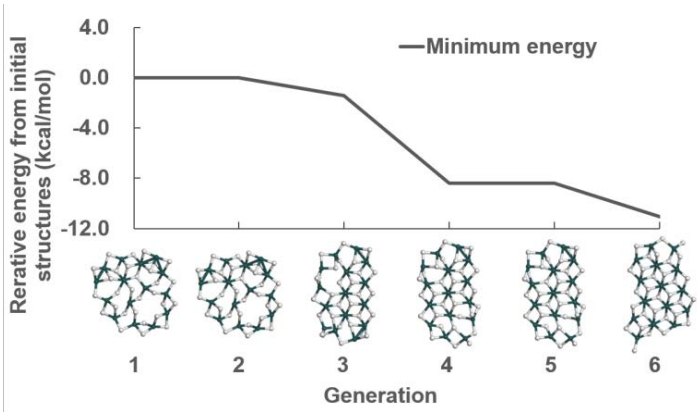


Figure 1. Energy and structure evolution in a genetic algorithm.

【結果・考察】プログラムの実行結果を **Figure 1** に示す。世代交代を経るにつれて各構造群における最優個体のエネルギーが低下していき、$MgCl_2$ の構造決定に関する遺伝的アルゴリズムが正常に動作していることが分かった。得られた最安定構造は、(110)・(104)面にそれぞれ対応する 5・4 配位 Mg^{2+}をエッジとして露出した。今後は Ziegler-Natta 触媒の活性点前駆体である $TiCl_4$ が $MgCl_2$ 表面上に吸着した系に対して構造決定プログラムを拡張し、その結果も合わせて報告する。

Ab-initio structure determination for catalyst nano structures based on first-principle calculations and genetic algorithm

Gentoku Takasao, Toshiaki Taniike (Graduate School of Advanced Science and Technology, Japan Advanced Institute of Science and Technology, Ishikawa 923-1292, Japan)
Tel: 0761-51-1635, Fax: 0761-51-1635, e-mail: taniike@jaist.ac.jp

J02

スペクトル測定を用いたアスタキサンチン類と一重項酸素の反応速度測定

（金沢大院自然 [1],浜医大光尖端医学教育研究センター[2]）
○越田悠太郎 [1]，岡崎茂俊 [2]，松郷誠一 [1]

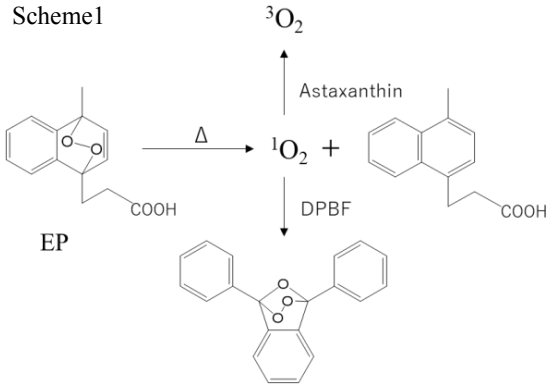
[緒言] アスタキサンチン類はその高い一重項酸素($^1O_2$)消去活性から注目されている。本研究では異なる $^1O_2$ 発生法を用い、アスタキサンチン類の $^1O_2$ 消去速度を検討したのでその結果について報告する。

[実験] 既報を参考にして下記手順で実験を行った[1]。①4-メチル-1,4-エテノ-2,3-ベンゾジオキシン-1(4H)-プロピオン酸(EP,420μM) 、1,3-ジフェニルイソベンゾフラン (DPBF,50μM)、アスタキサンチン類(0~ca.5μM)を含むクロロホルム/エタノール/重水(50:50:1)溶液を 35℃でインキュベートし、DPBF の λ_{max}(413nm)の吸光度減少を 25 分間追跡した。

②メチレンブルー(2μM)、アスタキサンチン類(0~ca.8μM) を含むクロロホルム溶液を調製後、Nd:YAG レーザー励起色素レーザー(20mW,250Hz,652nm,半値幅 5ns)を照射し、発生した $^1O_2$ が $^3O_2$ に緩和する際の発光(1270nm)を測定した。

[結果]①の実験について、EP の分解において発生する $^1O_2$ は、DPBF によって速やかに捕捉され、DPBF 由来の 413nm の吸収の減少が認められる。この系に、アスタキサンチン類を加えると $^1O_2$ は、アスタキサンチン類により失活させられ、DPBF の減少が抑制される(Scheme1) 。

Scheme1



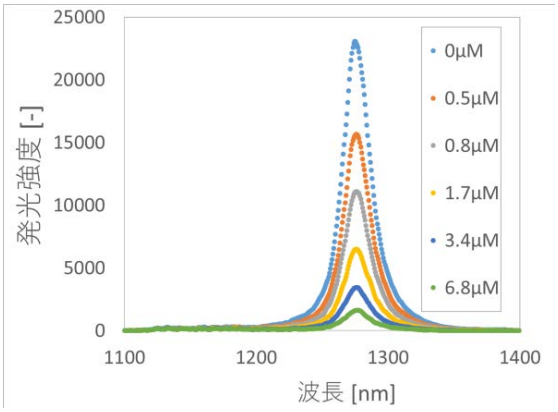


Fig.1 β−カロテンを加えた際の発光強度変化

一方、レーザー照射により $^1O_2$ を発生させアスタキサンチン類(β−カロテン)による $^1O_2$ の 1270nm における発光の消光を測定したところ、濃度依存的に消光が観察された(Fig. 1)。各種アスタキサンチン類についても同様の実験を行い、消去速度を求めたのでそれらの結果も併せ報告する。

引用文献

[1] Ouchi A. *et al*, *J.Agric.Food Chem*,**58**, 9967-9978,(2010)

Singlet oxygen quenching ability by astaxanthin derivative

Yutaro Koshida, Shigetoshi Okazaki, Seiichi Matsugo
Graduate School of Natural Science & Technology, Kanazawa University, Ishikawa 920-1192, Japan
Tel: 076-264-6219, Fax: 076-234-4829, e-mail: s-matsugoh@se.kanazawa-u.ac.jp

J03 プロポリス含有カフェイン酸フェネチルエステルとβ-シクロデキストリン包接複合体の作製とその物理化学特性

（金沢大院・自然科学）○松沢亮太，和田直樹，本田光典，国本浩喜，松郷誠一

【緒言】プロポリスにはフラボノイドやフェノール酸，テルペノイド，ステロイド，アミノ酸等が含まれており， 古くから民間療法として使われてきた． カフェイン酸フェネチルエステル(CAPE, Fig. 1) は, プロポリス中の抗がん作用を有する物質であり，転写因子である NF-κB の阻害を引き起こすと同時にアポトーシスを誘導することが知られている．既報では，CAPE を γ-シクロデキストリンで包接することで CAPE 単体よりもがんの発生やがん転移を抑制することが報告された [1]． また服用時は錠剤や顆粒での利用が簡便であり， 固体状態での CAPE とシクロデキストリン(CD)の相互作用を理解することは非常に重要である． 本研究では、CAPE と β-CD の包接複合体を作製し，その物理化学特性を明らかにすることを目的に分析を行った．

【実験】β-CD 6.16 mg と CAPE 74.0 mg を混合し，エタノール 0.2 mL と純水 4 mL を加え，共沈法により包接複合体サンプルを得た． また， 得られたサンプルを示差走査熱量分析(DSC)，粉末 X 線回折(pXRD)，高速液体クロマトグラフィー(HPLC)， 定量核磁気共鳴(qNMR) により分析し，CAPE や β-CD，物理的混合物(PM) と比較した．

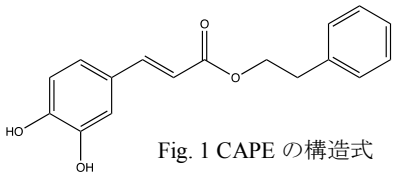


Fig. 1 CAPE の構造式

【結果と考察】平行四辺形型の結晶が得られた． DSC では，PM で 129℃に CAPE 由来の融解ピークが観察されたが，包接複合体サンプルでは消失し， さらに CAPE や β-CD， PM では観察されなかったピークを 217℃に確認した． pXRD(Fig. 2) では、CAPE は 12.1°， 18.3°， 22.4°にシャープなピークが観察された． また PM は， CAPE と β-CD のパターンを足し合わせたパターンを概ね示したが， 包接複合体サンプルはそれらとは異なるパターンを示した．結晶中の CAPE と β-CD のモル比を明らかにすることを目的に HPLC および qNMR による分析を行なった． qNMR では， 重 DMSO 中に結晶を完全に溶解させ CAPE のエチル基以外の全てのプロトンの積分値と β-CD のアノマー位のプロトンの積分値よりモル比を算出した結果 CAPE:β-CD=1:1 であった. これらの結果より， 得られた結晶は包接複合体であり，モル比 1:1 であると考えられる．

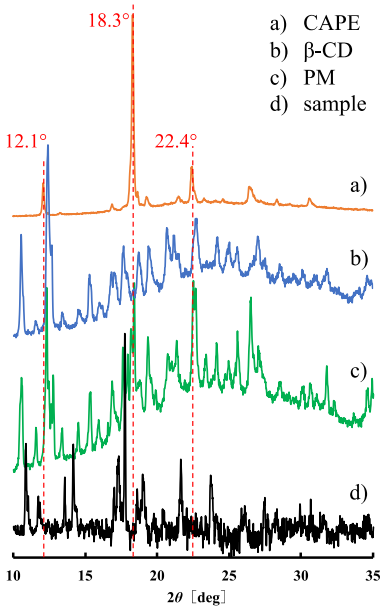


Fig. 2 pXRD パターン

【参考文献】1. Renu Wadhwa, et al., Journal of cancer, **7(13)**, 1755-1771 (2017).

Preparing of caffeic acid phenethyl ester-β-cyclodextrin inclusion complex and its physicochemical properties

Ryo-ta Matsuzawa, Naoki Wada, Mitsunori Honda, Ko-ki Kunimoto, Seiichi Matsugoh
Graduate School of Natural Science & Technology, Kanazawa University, Kanazawa 920-1192, Japan
Tel : 076-264-6219, Fax : 076-234-4829, e-mail: s-matsugoh@se.kanazawa-u.ac.jp

発　行：　公益社団法人日本化学会　近畿支部
〒550-0004　大阪市西区靭本町 1-8-4
大阪科学技術センター

編　集：　北陸先端科学技術大学院大学内
北陸地区講演会と研究発表会実行委員会

発行日：　2017 年 11 月 20 日