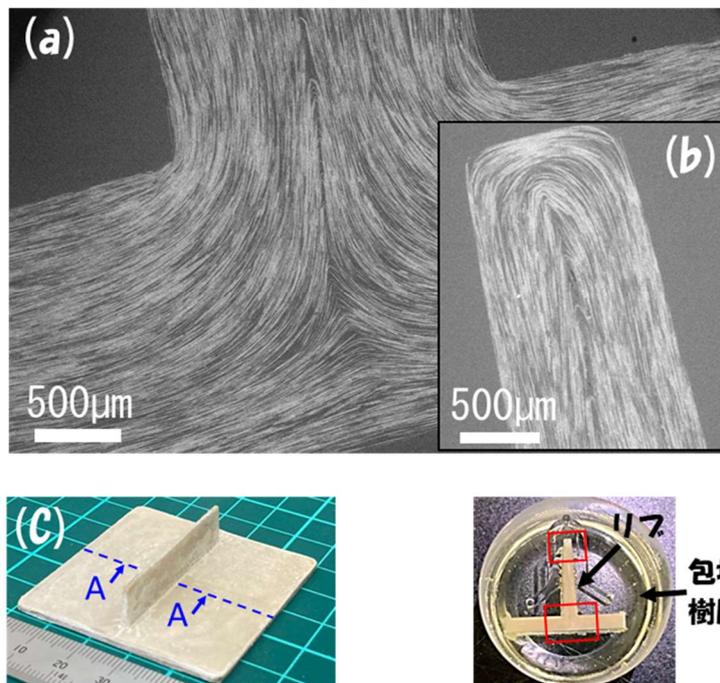


静岡理科大学 先端機器分析センター

令和5年度利用報告書



2次元粒子強化高分子複合材料の断面SEM像：
(a) リフ根元部, (b) リフ先端部 (白色組織: 2次元粒子, 黒色組織: 高分子), (c) リフ成形体と観察断面, (d) 観察断面 (A-A断面) の研磨後試料と観察部位 (赤枠).

機械工学科 黒瀬研究室

目次

	ページ
巻頭言 静岡理工科大学 先端機器分析センター センター長 宮地 竜郎	P. 1
1. 研究紹介	P. 2
2. 修士論文研究報告	P. 36
3. 機器利用状況	P. 64
4. 機器分析講座	P. 65
編集後記	

巻頭言

令和5年度より、先端機器分析センター・センター長を担当しております物質生命科学科の宮地です。本センターは、その前身である「機器センター」から考えますと開学と同じく現在まで33年経過しています。センターの利用は学内の研究室や学生実習のみならず、近隣の企業からの利用も非常に多く、まさに地域の機器分析センターとなっているのを実感しております。しかし、近年、センター所管の大型機器の入れ替えや修理が頻繁になってきており、今後は皆様のお知恵をお借りしてこれらを乗り越えていく必要があります。今後とも、ご協力頂きたくよろしくお願いいたします。

さて、話は変わりますが、ここで話題提供をひとつ。私の専門分野のひとつである食品衛生管理学は食品工場で製造する加工食品の製造環境（工場の空調や施設・設備）を制御することで食中毒菌を排除した高品質な食品製造を目指すものです。そのため、建設会社や空調機器メーカー、消毒剤メーカーの方々と話す機会が多い分野です。また、ライン上で製造されている食品の性状をリアルタイムでモニタリングする必要があるため、種々の分析技術の開発が求められています。この点で、先端機器分析センターの利活用が強く求められる分野です。

食品衛生管理システムにHACCP（^{ハザード}Hazard Analysis and Critical Control Point：危害要因分析・重要管理点）と呼ばれるものがあります。これは1971年に、ピルズベリー社（食品企業）とNASA、米国陸軍Natick研究所が、アポロ宇宙計画における宇宙食製造のために共同開発した食品衛生管理システムです。現在このシステムは食品製造の工程管理の世界基準となっており、特に大量生産され広域流通されるような加工食品の製造には不可欠です。日本においては食品工場やレストラン等全ての食品事業者を対象に2020年から食品衛生法でHACCPの実施が義務化されています。HACCPの主なターゲットは食中毒菌等の微生物ですが、毒物やガラス・金属片等の異物混入にも対応可能とされています。従来の食品衛生管理は最終製品をロットごとに任意抽出し、細菌検査や化学分析、官能試験、異物試験を行う抜取り検査が主流を占めていました。しかし、微生物汚染を考えた場合、同一ロット内の製品であっても全て同一の品質でない可能性があるため、現在、食品製造においては全品検査が必要と考えられています。HACCPは最終製品の包装を破らずに非破壊的に全品検査が可能なシステムとして知られており、全ての製造工程に関して危害要因分析を行い、微生物の混入や増殖等をひき起こす可能性のある工程を重要管理点（2、3ヶ所）に定め監視・記録を行うものです。多くの場合重要管理点として、加熱殺菌工程やX線検査機・金属検出機による検査工程が設定され、常時モニタリングによって管理基準から逸脱した場合は直ちに改善措置が図られ、場合によっては全品廃棄となります。

HACCPの重要管理点となり得るような食品性状の検査工程として、現在、食品内部の毛髪や昆虫等の有機異物を近赤外光イメージング装置により検出する手法や、カット野菜中に混入するカエルを検出するAI画像検査システムが実用化されつつあります。しかしながら、食品中の微生物に関してはサイズが小さいため、食品表面上の微生物をイメージングによって検出した報告は認められますが、製造ライン上でリアルタイムで食品内部の微生物を非破壊的に瞬時に検出するには至っていません。皆様のご研究の用途開発として、食品製造への利活用をご検討頂ければ幸いです。

令和6年3月吉日

静岡理工科大学 先端機器分析センター
センター長 宮地 竜郎

1. 研究紹介

放電皮膜における材料付着量増加の試み	機械工学科	後藤 昭弘 教授	P. 3
マイクロ波照射による BDF 合成と応用	機械工学科	十朱 寧 教授	P. 5
各種金属材料の破面解析と表面分析	機械工学科	三林 雅彦 教授	P. 8
マイクロ炭素繊維充填ナイロン Onyx の質量分析	機械工学科	感本 広文 教授	P. 10
2次元粒子強化高分子複合材料の立体部品作製に関する研究	機械工学科	黒瀬 隆 准教授	P. 11
窒素プラズマを用いた InN 転換層上への $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ 混晶成長	電気電子工学科	小澤 哲夫 教授	P. 12
バイオガスプラントモニタリング用酵素電極の開発	電気電子工学科	村上 裕二 教授	P. 13
光応答電極に用いるチタン-ニオブ酸化物粒子の作製と構造解析	電気電子工学科	東城 友都 准教授	P. 15
環境調和型有機合成反応の開発と生物活性物質合成への応用	物質生命科学科	桐原 正之 教授	P. 17
キチン添加土壌から分離されたメチオニン要求性のキチン分解新規細菌 <i>Lysobacter auxotrophicus</i> の ビタミン B ₁₂ 要求性とその遺伝的背景	物質生命科学科	齋藤 明広 教授	P. 19
けい酸塩系固化体の ²⁹ Si 固体 MAS NMR による構造解析	物質生命科学科	山崎 誠志 教授	P. 21
超音波が誘起する微小気泡反応場に関する研究	物質生命科学科	南齋 勉 教授	P. 22
喜界島産の軟サンゴが生産するテルペン類の構造多様性と生物活性	物質生命科学科	鎌田 昂 准教授	P. 24
機能性高分子を用いたバイオマテリアルの開発	物質生命科学科	小土橋陽平 准教授	P. 26
エクソソームに含まれる糖化ストレス誘導性 miRNA の網羅的解析と real-time PCR による validation	物質生命科学科	高部 稚子 准教授	P. 28
巨大なシェル CdSe/CdS 量子ドット及びゲル中での Ag ₂ S 量子ドットの合成	物質生命科学科	佃 諭志 准教授	P. 29
有機分子性薄膜における電荷キャリア・励起子素過程の解明	物質生命科学科	脇川 祐介 講師	P. 30
3-アミノキノリン誘導体の構造と発光挙動	総合技術研究所	小泉 武昭 研究員	P. 32
ビス(インドロキノキサリン)化合物の合成と特性評価	名古屋市工業研究所 材料技術部	林 英樹 主任研究員	P. 34

放電被覆における材料付着量増加の試み

後藤 昭弘 静岡理科大学 理工学部 機械工学科 教授

水野 航希 静岡理科大学 理工学部 機械工学科

永野 孝弘 静岡理科大学 理工学部 機械工学科

1. 概要

金型の補修や長寿命化のために放電被覆法が用いられている。放電被覆法は、気中において電極と工作物との間の接触解放を繰り返すときに発生する放電により、電極材料を工作物上に被覆する方法である(図1)。装置製造メーカー(例えば、テクノコート株式会社)によると、肉盛り補修用の金属主成分の電極と、コーティング用の硬質材料電極とが用意されており、用途により使い分けられている。肉盛り補修用電極は、金型等の欠損部分を金型の使用現場で補修する用途等で使用され、コーティング用電極は、金型や機械部品に硬質の薄い膜を形成するのに使用されている。しかし、最近では、金型の性能向上に伴い、硬質材料の薄い被覆だけではなく、硬質材料での肉盛り補修に対する需要も高まってきている。本報告では、硬質材料電極の例として超硬合金が、従来の方法で肉盛りが困難であった理由の調査と超硬合金の肉盛りを可能にする方法について検討する。

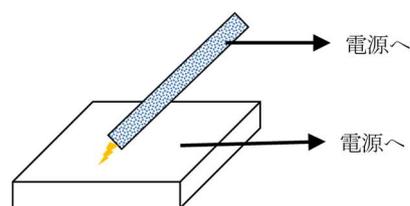


図1 放電被覆法

2. 従来電極による放電痕の調査

従来の放電被覆で超硬合金の被覆を行う場合には、電極に超硬合金の電極棒を用い、工作物との間に放電を発生させて電極材料である超硬合金を付着させていた。今回の実験では、市販の放電被覆装置を用いず、一般的な形彫放電加工に用いられている矩形波の放電を発生させる電源を用いて、電極も回転等の動きをさせず、電極を手で持って工作物に接触させて放電を発生させた。実験は Ar 雰囲気で行った。

図2に、鉄鋼材料の表面に、超硬合金の電極棒を使用して形成した放電痕の例を示す。処理条件は、電流値が約 60 A、パルス幅が約 130 μ s である。左上の写真が電子顕微鏡 (SEM) による放電痕の写真であり、他の3枚はそれぞれ同一の視野での Fe、Co、W の元素マッピングの像である。SEM 写真を見ると、400 μ m 程度の径の放電痕ができていることがわかる。しかし、Co のマッピング像、W のマッピング像を見ると、放電痕の範囲にも Co や W がほとんど存在していないことがわかる。この理由は、工作物である鉄鋼材料よりも、電極材料である超硬合金(特に、主成分である炭化タングステン (WC))の方が、融点が高く、溶融しにくいためであると考えられる。すなわち、放電により発生した熱が、電極材料を溶融させるよりも工作物を溶融させることに

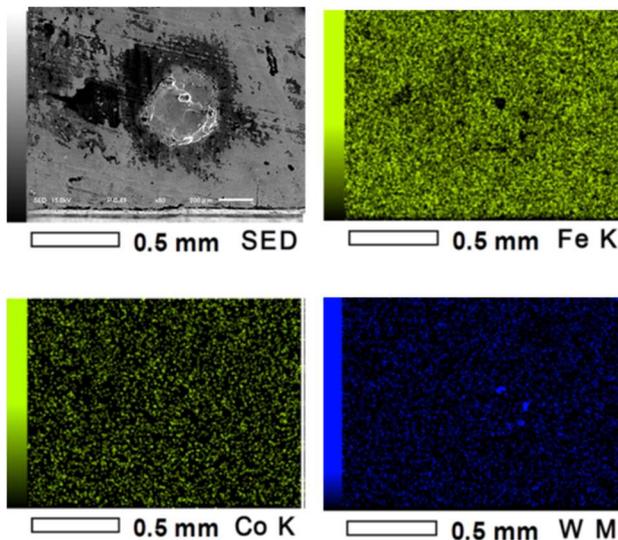


図2 従来電極による放電痕の分析結果

使われ、効率的に電極材料を工作物表面に移すことができていないということである。

3. 改良電極による放電被覆

前述の考察に基づき、電極の改良を試みた。従来のように超硬合金を電極として用いた場合に、工作物よりも電極の方が熔融し難いという問題を解決するため、電極材料を放電により熔融しやすい形態とした。すなわち、焼結した超硬合金ではなく、焼結温度以下の温度に加熱した材料を電極として用いた(図3)。この手法は、放電加工を用いた表面処理技術にも用いられたものである。今回用いた電極は、WC粉末を重量割合約70%、Co粉末を重量割合約30%で混合して圧縮成形し加熱したものである。この電極を用いて、Ar雰囲気中で工作物との間に放電を発生させ、放電被覆を行った。単発放電により工作物にできた放電痕の分析結果を図4に示す。処理条件は、図2の放電痕と同一である。図2同様にSEM写真と同一の視野でのFe、Co、Wの各元素マッピング像を示している。放電痕は図2の放電痕より若干大きめの直径約500 μm 程度であり、Co、Wの各元素マッピング像から放電痕の部分にCo、Wが明確に存在していることがわかる。すなわち、電極材料である超硬合金が工作物側に移すことができたことがわかる。

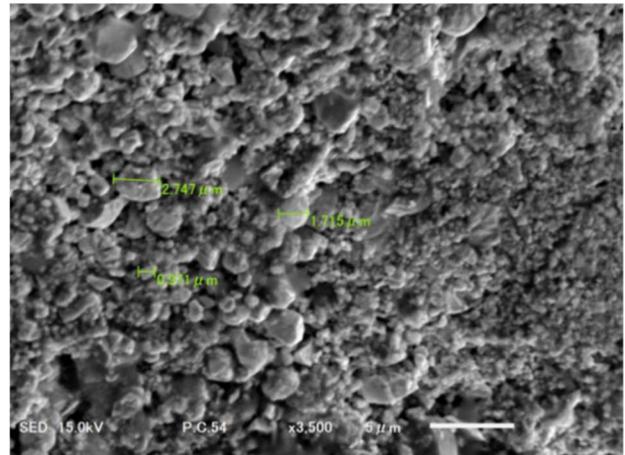


図3 改良電極の構造

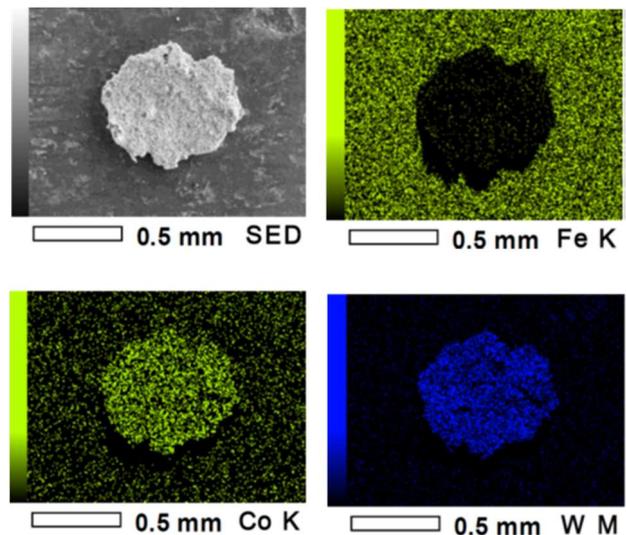


図4 改良電極による放電痕の分析結果

4. 考察と展望

本報告では、超硬合金等の硬質材料を厚く肉盛りする技術の開発を目的とし、単発放電痕では電極材料を工作物側に移すことができることを示した。今後は、この条件での放電の繰り返しにより肉盛りができるかどうかを調べていくことになる。一方、生産現場で実際に広く利用されている放電被覆法ではあるが、放電被覆法により電極材料を工作物に移す原理そのものが十分に明らかとは言えない。原理を解明し、本報告の技術に合った電源方式についても検討していく予定である。

5. 利用機器 SEM、EDS

6. 令和5年度研究業績

(学会発表)

- (1) 永野孝弘, 水野航希, 山口拓也, 後藤昭弘: 放電被覆における材料付着量増加の試み, 2024年度精密工学会春季大会学術講演会講演論文集, (2024)584-585.

マイクロ波照射による BDF 合成と応用

十朱 寧 静岡理工科大学 理工学部 機械工学科 教授

1. 概要

本研究室では、従来の BDF 合成におけるアルカリ触媒法の問題点、例えば、加熱・攪拌装置、BDF 洗浄による大量の水の使用に対して、固体触媒に超音波・マイクロ照射を併用した新しい BDF 合成法を提案・検証してきた。今年度、これまでの研究成果を踏まえ、まず、環境型触媒であるアサリと卵の殻を調製したうえ、それぞれの成分を測定した。つぎに、プレス金型により粉末状の固体触媒を成形させる。最後に BDF 合成実験を実施した。

2. 実験

2.1 触媒の調製

本実験では卵とアサリの殻を用いて電気炉を使用して調製し酸化カルシウムを生成する。調製方法は卵殻の内側に付着している膜を純水で洗浄、アサリの殻はそのまま純水で洗浄する。次に電気炉を使用し 90 °C で 2 時間乾燥させ、その後 900 °C で 2 時間以上焼成する。その後電気炉から取り出しすり鉢で粉末にする。

2.2 固形化用の金型の設計・製作・固形化触媒の成形

粉末の触媒を固形化させるため造粒用の金型を参考に金型を設計・製作する。また作製した金型を用いて触媒を 0.2 g または 0.3 g セットし、ハンドプレス機を用いて固形化させる。

2.3 BDF 合成実験

マイクロ波照射による BDF 合成実験では、事前に菜種油とメタノールを攪拌機で乳化させる。乳化させた液体を試験管に注入する。次に、その試験管に卵・アサリを用いた触媒、または固形化触媒を投入し、Biotage 社製 Initiator+ のマイクロ波化学反応装置を用いてエステル交換反応を行う。BDF 合成率の測定は GCMS (島津製作所) により行った。

3. 実験結果と考察

3.1 固体触媒の評価

生成した触媒を走査型電子顕微鏡で表面組織観察元素分析を行った。表面組織観察の結果から、触媒の塊の大きさが卵では約 20 μm 、アサリでは約 30 μm と差があった。

元素分析では卵・アサリともに Ca と O を観測することができており、調製で酸化カルシウムが生成できていることが分かった。

3.2 固体触媒の成形

作成した触媒を用いて、新たに設計したプレス型の金型により円柱状の 0.2 g と 0.3 g の触媒を作製することができた。

3.3 BDF 合成実験

本実験では、油 4 mL、メタノール 1 mL、触媒 (粉末) 0.5 g、合成時間 10 分、合成温度 90 °C を基本条件とする。90~110 °C に変更したときの実験結果を図 1 (卵殻) と図 2 (アサリ) に示す。アサリに比べ

て、卵殻の場合は BDF の合成率が大きく、合成温度 100 °C と 105 °C のとき、BDF 合成率が 70% を超えた。一方、アサリ触媒の場合は、最大の BDF 合成率が 52.8% (合成温度 95 °C)。これは、アサリの殻は、卵の殻と比べて粒径が大きいため乳化した液体と触媒の接触面積が減少し混ざりにくく、触媒としての効果が薄まったと考える。また、両方の殻の触媒を少量にしたためエステル交換反応が起こりにくくなり、高い合成率がでなかったのではないかと考える。さらに合成温度による BDF 合成率への影響もみられなかった。

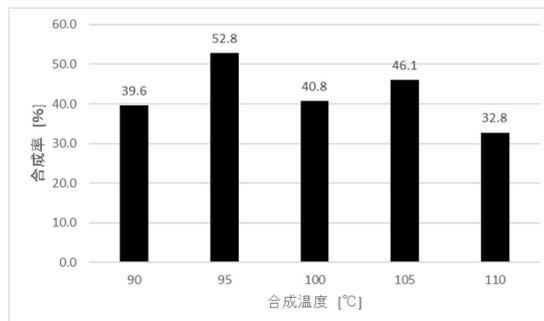
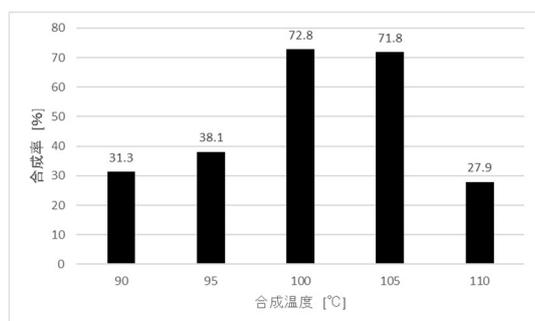


図1 合成温度変化（卵）による BDF の合成率

図2 合成温度変化（アサリ）による BDF の合成率

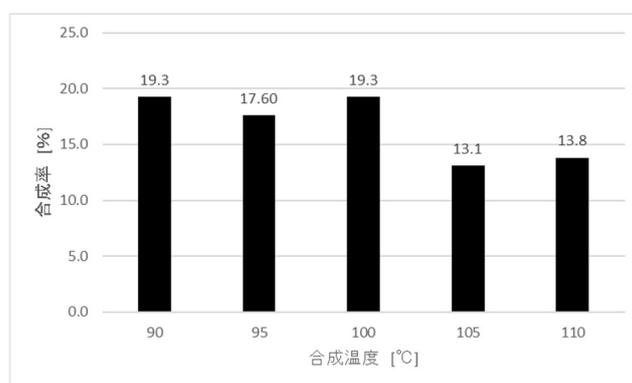


図3 固形化触媒を使用した BDF の合成率

基本条件から触媒を固形化触媒に変更した際の実験結果を図3に示す。合成率が最大で 19.3% と全体的に高くなることはなかった。これは、もともと粉末だったものを固形化してしまったせいで、油・エタノールと触れる面積が極端に減ってしまい、エステル交換反応がそもそも起きにくくなってしまったからではないかと考えられる。

4. 結論

- (1) 今回の実験の BDF 合成率は、卵の殻で 72.8%、アサリの殻で 52.8% が最も高い数値であった。
- (2) BDF の合成率では、アサリの殻より卵の殻の方が触媒として、適していると確認できた。しかし合成率を上げるためにほかの条件を模索する必要がある。
- (3) 固形化触媒はもっと大量に投入する必要がある。

5. 謝辞

研究の遂行にあたり、本学先端機器分析センターの技術職員である小泉武昭氏および菅澤直裕氏、そして、工作センターの技術職員である白井康介氏にご協力をいただき、感謝の意を表す。また、本研究

の一部は日本学術振興会科学研究費基盤研究 (C) No.21K03924 の助成によって行われものである。

6. 利用機器

SEM、XRD、GCMS

7. 令和5年度研究業績

(論文発表)

- (1) J. Liang, Y. Jiang, N. Zhu, BDF Synthesis using Clamshell as Ecofriendly Catalyst, The Journal of Research and Applications in Mechanical Engineering (JRAME) 掲載可 2024年4月

(招待講演)

- (1) BDFの合成と応用, International Symposium on Green Energy and Manufacturing (Nantong University, 2023年10月14日)
- (2) 超音波・マイクロ波によるBDFの合成, International Conference on Green Energy and Manufacturing (Nantong Institute of Technology, 2023年12月16日)

(学会発表)

- (1) Y. Jiang, J. Liang, N. Zhu, BDF Synthesis using Clamshell as Ecofriendly Catalyst, Proceedings of The 13th TSME International Conference on Mechanical Engineering AEC0015 (2023年12月)
- (2) 澤根佑昌、朱寧、明時瑞樹、マイクロ波・超音波照射によるBDFの合成、日本機械学会東海支部第55回卒業研究発表講演会 (2024年3月5日)

各種金属材料の破面解析と表面分析

三林 雅彦 静岡理科大学 理工学部 機械工学科 教授

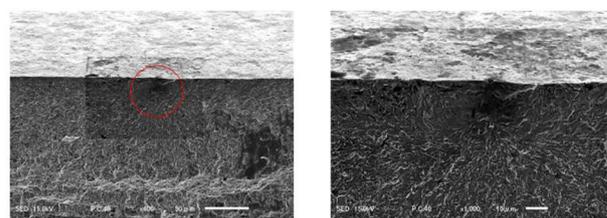
1. 概要

各種機械部品の高強度化についての研究を行っている。その研究過程で破壊した部品や試験片について、その破壊起点、破壊モードを SEM 破面により明らかにすることは、破壊原因を探り、対策を行う上で極めて重要である。また、その前提となる表面および表面近傍の物性を XRD、EPMA 等により把握することも、併せて重要である。本年度は、以下のテーマについてそれらの分析機器を用いて解析・計測を行った。

2. 破壊解析による金属部材の高強度化

(ア) CVT ベルトのリング強度に関する研究

CVT 金属ベルトのリング (マルエージング鋼) の高強度化を検討中。SEM 破面解析により疲労き裂の発生起点の深さを特定し、破壊メカニズムの解明につなげた。



起点(左400倍 右1000倍)

図1 CVT リングの破断面 (破面解析例)

(イ) ボルトの疲労強度向上技術の開発

ボルトの高強度化技術の開発において、疲労試験を実施しているが、その疲労起点がネジの首下部表面となっていることを SEM 破面解析により明確化し、疲労強度評価の妥当性を確認した。

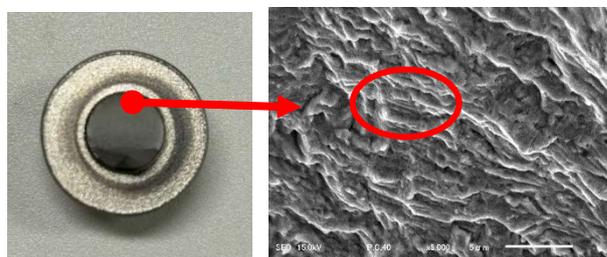


図2 ねじ首下破断面 (右) の SEM 観察による疲労破面のストライエーション (左)

(ウ) 金属部材の高強度化技術 (浸硫窒化処理等の表面組成分析)

浸硫窒化処理を施した耐久評価部品 (油圧ポンプ部品) の EPMA 分析を行い、S の検出により耐久評価後も固体潤滑成分 (FeS) が残存していることを示し、潤滑機能が維持されていることをミクロ的に確認した。

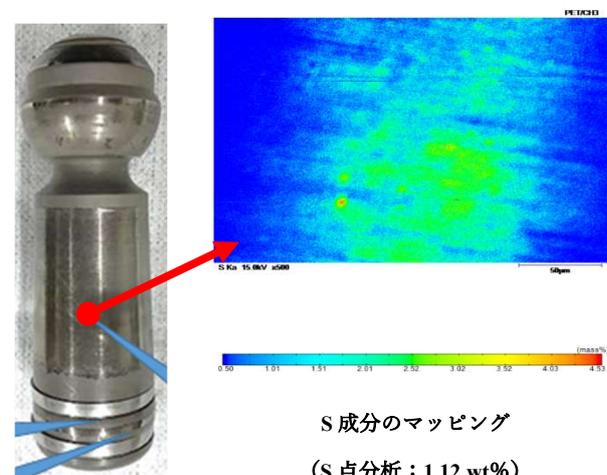


図3 油圧ポンプ部品 (左) 耐久評価後の摺動部 EPMA 分析 (右)

3. 謝辞

脇川先生、小泉係長をはじめとした先端機器分析センターの皆様には、非常に熱心に学生のご指導頂いたこと、また、日頃より分析機器の保守点検にご尽力いただいていることで、高精度、高品質の解析・計測が可能となっ

ていることに、心より感謝致します。

4. 利用機器

SEM (+EDS)、EPMA

5. 令和5年度研究業績

(学会発表)

前記 「金属部材の高強度化技術」：熱処理技術協会 (2024/5) にて発表予定。

マイクロ炭素繊維充填ナイロン Onyx の質量分析

感本 広文 静岡理科大学 理工学部 機械工学科 教授

1. 概要

本研究室ではこれまで、アルミや鋼などの金属パイプの衝撃座屈実験を行ってきた。近年では環境意識の高まりから、CFRP などの軽量素材の使用が増えてきている。そこでマイクロ炭素繊維充填ナイロン「Onyx」のパイプで衝撃座屈実験を行うにあたり、その質量分析を行った。

2. 分析結果

図1に3Dプリンタで成形した Onyx 製のパイプ、図2にその顕微鏡写真を示す。

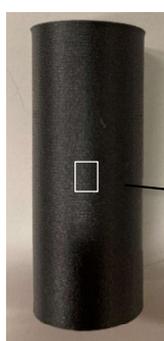


図1 Onyx 製パイプ



図2 顕微鏡写真 (200倍)

質量分析は、先ず 500 °Cまで加熱してナイロン樹脂を完全に熱分解させた後に、900 °Cまで加熱して炭素繊維を熱分解させる2工程で行った。図3(a)に約400 °Cでナイロン樹脂が熱分解した時の質量変化を示す。これよりナイロン樹脂は83.3%含まれていたことが分かる。図3(b)に約600 °Cで炭素繊維が熱分解した時の質量変化を示す。これより炭素繊維は14.6%含まれていたことが分かる。残りの2.1%は不純物等であると考えられる。

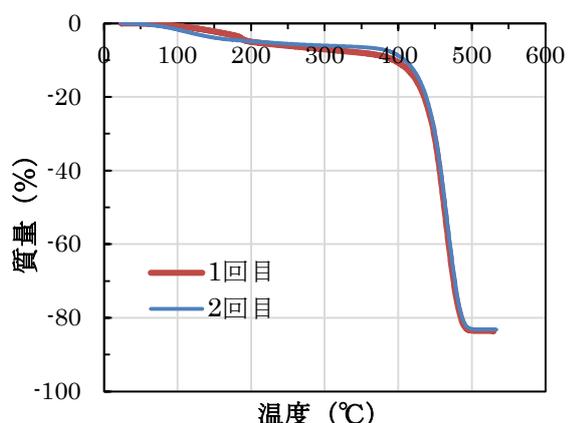


図3(a) ナイロンの熱分解 (~500 °C)

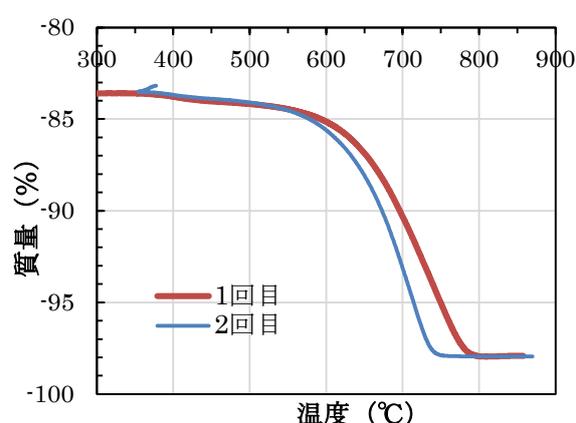


図3(b) 炭素繊維の熱分解 (~900 °C)

3. 謝辞 機器の操作方法をご指導いただいた先端機器分析センターの菅澤様に深く感謝いたします。

4. 利用機器 TG-DTA

5. 令和5年度研究業績 外部未発表。学部生卒業論文に収録。

2次元粒子強化高分子複合材料の立体部品作製に関する研究

黒瀬 隆 静岡理工科大学 理工学部 機械工学科 准教授

1. 概要

自動車の構造部材への適用を目指し低製造エネルギーで軽量な2次元粒子強化高分子複合材料の研究を進めている。自動車のドア等のパネル部品は剛性向上などのため凹凸を有する三次元構造体に成形して使用される。本複合材料は抄造法を用いるため、パルプモールドに代表される立体抄造技術を適用することで立体的な構造体を作製することができると考えた。本年度は立体抄造後に熱プレスにより成形体を作製し、その成形体の内部構造を明らかにすることを目的とした。

2. 2次元粒子強化高分子複合材料の立体部品の作製

図1 左側に立体抄造後に熱プレスを行った立体構造部品の外観写真を、右側に部品の断面観察部位を示した。観察部位は、(A) 上平面、(B) 斜面、(C) 下平面である。金型形状に追従した立体構造部品を成形することができた。図2 に部品の各部位の断面観察像を示した。何れの部位において面内方向に高度に配向した2次元粒子 (白い組織) が観察でき、本成形体は構造全体で均一な内部構造を有していることが確認できた。力学特性も各部位で同様の結果が得られた。

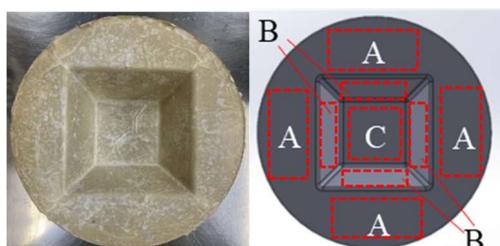


図1 (左)作製した立体構造部品. (右)断面観察部位.

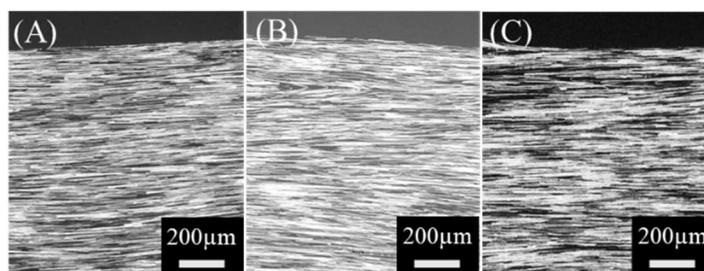


図2 部品各部位の断面観察像(A)上平面、(B)斜面、(C)下平面.

3. 謝辞

本研究は JST 令和5年度 大学発新産業創出基金事業 可能性検証 (起業挑戦) の助成を受けたものです。ここに深く感謝いたします。

4. 利用機器

SEM

5. 令和5年度研究業績

(特許) 特許 7265781、黒瀬隆、三宅裕一、泉美奈子、永井隆之、複合部材の製造方法及び板状複合部材、登録日:令和5年4月19日.

(招待講演) 黒瀬 隆、「2次元粒子強化高分子複合材料」、第187回東海高分子研究会講演会、令和5年9月8日.

窒素プラズマを用いた InN 転換層上への $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ 混晶成長

小澤 哲夫 静岡理科大学 理工学部 電気電子工学科 教授

1. はじめに

InN や AlN などの III-V 族窒化物は、組成や比率の変更によって広範囲な光スペクトルをカバーできるため、高効率な太陽電池の実現が可能となる。しかし、InN の低温での分解や混晶の格子不整合を伴うことがあり、高品質単結晶膜の育成が困難である。本研究の目的は、マイクロ波による窒素プラズマを用いてアモルファス In_2O_3 から InN 転換層を形成させ、低温低圧での成膜温度と圧力の依存性を検討した。加えて、InN 転換層/ In_2O_3 基板上に反応性 RF スパッタ法を用いて、 $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ 混晶を堆積させ、成膜圧力と CVD プラズマ照射時間の検討から単相成長を目指した。

2. 実験方法と評価方法

マイクロ波プラズマ CVD 反応容器の BN 坩堝内にアモルファス In_2O_3 基板を入れ、600~1000 Pa にした反応チャンバー内に窒素プラズマを発生させた。導波管の中心を基準として坩堝位置を変化させ、窒素プラズマ照射を 30 min 行った。形成した InN 転換層上に反応性 RF スパッタ法を用いてターゲットに In-Al(80-20at.%) を使用し Ar- N_2 プラズマ中で $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ 混晶を成膜した。スパッタ電力 20 W、スパッタ時間 30~60 min、チャンバー内圧力 1~5.33 Pa、窒素流量比 50vol.% とした。成膜した試料は XRD で結晶性の評価、SPM で表面模様の評価を行った。

3. 結果と考察

図に InN 転換層形成時の CVD プラズマ照射時間変化におけるスパッタにより堆積した $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ /InN 転換層の X 線回折強度比 γ 、 δ を示す。強度比 γ 、 δ は、 α 、 β 同様の指標とし、図中にパラメータ γ 、 δ を定義する。プラズマ照射時間の増加による強度比 γ の傾向はみられず、強度比 δ は増加する傾向がみられた。また、照射時間 60 min では $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ の単相成長に成功した。このことから、CVD プラズマ照射時間の増加による相分離の傾向はみられず、InN10 $\bar{1}$ 3 配向の成長が促進される傾向がみられた。加えて、照射時間を増加させることで $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ の相分離は抑制され、単相成長可能となった。

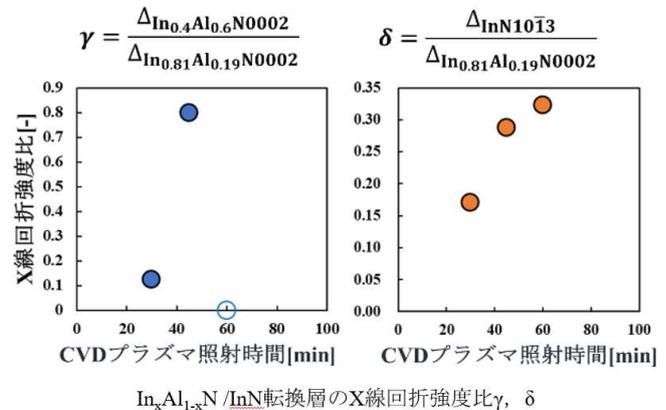
以上の結果から、InN 転換層が十分に形成されたことによる格子不整合の緩和が考えられ、非混和領域であっても InN 転換層による格子整合の効果が現れた。

4. 謝辞

科学研究費助成事業基盤研究(C)(一般) (18K04962) の支援を受けて行われた。

5. 利用機器

SPM、XRD



バイオガスプラントモニタリング用酵素電極の開発

村上 裕二 静岡理科大学 理工学部 電気電子工学科 教授

1. 概要

鈴与菊川バイオガスプラントでは、高濃度の植物油を含む食品加工残渣をメタン発酵し、発生したメタンを用いてガス発電を行っている。メタン発酵において植物油はメタン生成率の高い原料である一方、植物油の加水分解物である有機物 A がメタン生成菌の発生を阻害することが報告されている。この有機物 A の分析には高速液体クロマトグラフィー法や酵素法が用いられているが、前者は機材が高価で、後者は手順が煩雑であるため、いずれもプラント現場での頻繁なモニタリングには適さない。酵素センサは、酵素法の煩雑な分析手順を簡便化する手法として知られている。有機物 A 分析には、酵素の組み合わせを変更すれば、溶存酸素消費を共役させることができることが知られている。そこで本研究では、プラントのメタン発酵停止（プラントダウン）を迅速に予測することを目的に、メタン生成菌阻害有機物 A 検出用の酵素電極の開発に向けて溶存酸素電極と酵素膜を組み合わせた酵素電極開発を進めた。（秘密保持の関係で、物質名と濃度を伏せさせていただきます。）

2. 実験

酵素膜を作成するうえで、モデル酵素としてグルコースオキシダーゼを使用し、アルギン酸ゲル膜、透析膜、GA 架橋、光架橋という 4 通りの酵素固定化方法を評価した。光架橋では、光架橋剤 BIOSURFINE-MRH を使用した。ろ紙を、10 mm の円形にし、塩化カリウム水溶液（0.5 mol/L）10 μ L にグルコースオキシダーゼ 0.005 g を溶かしたグルコースオキシダーゼ溶液と、3%の BIOSURFINE-MRH を 10 μ L 混ぜたものを、ろ紙に 20 μ L に染み込ませ、UV 照射器で裏表 5 分光架橋した。有機物 A の測定では、3 種類の酵素を前述の光架橋法で一括固定した膜を使用した。さらに溶存酸素や補酵素および塩類を含む測定バッファによる希釈方法を採用した。溶存酸素や補酵素および塩類の薬品を使う測定バッファは、高価なため使用量を減らす必要がある。そのため、容器の大きさや形などを考慮して、スクリー管に、最低でも 5 mL の測定バッファを入れることで測定できるため、3 種類の酵素混合液を光架橋法で固定して、酵素膜を作製し、その酵素膜を、図 1 のように酸素電極に固定し、各濃度での測定を行った。また有機物 A が含まれている実試料の測定も行った。標準法として酵素法による NADH 生成に伴う吸光度変化を本学先端機器分析センターの紫外・可視分光光度計 (V-650) により測定した。また、現場使用に向けシステムに表示部を設けた。

3. 結果と考察

酵素の固定化方法の評価では、どの固定化法でも短期的には、グルコースに反応を示した。長期安定性や信頼性の観点から光架橋法を採用することにした。光架橋法で 3 種類の酵素の同時固定化を行い、測定バッファに順次有機物 A を添加したところ、図 2 のような結果が得られた。縦軸 DO (mg/L)、横軸 測定時間 (s) である。酵素反応が正しく起こっていることがわかり、酵素膜の固定もできていることもわかった。実試料は、嫌気状態であるため、溶存酸素がない。測定バッファでの希釈方式を検討し、所定比率で希釈すると要求測定下限を満たしつつ十分な感度を得られた。しかし実試料に有機物 A を添加する試験を行ったところ、希釈前換算濃度で、5 AU 以上で応答が見れなくなった。そこで、測定バッファに入っていて、酸素分子と同様に消費される反応基質濃度を高めると、高濃度の有機物 A

も測定できるようになり、反応基質を2倍、3倍すると有機物Aの測定できる濃度も約2倍、約3倍という比例関係に似た結果が得られた。(AU「任意単位」)

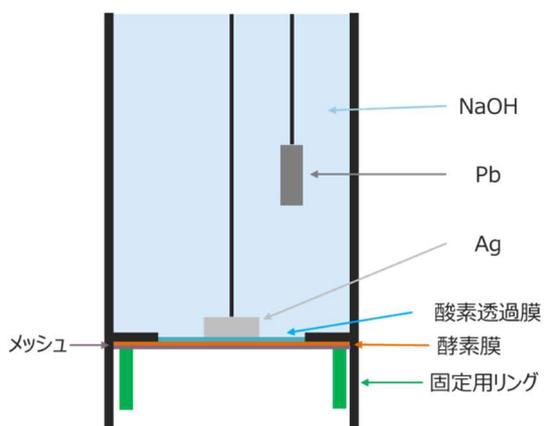


図1 酵素膜と溶存酸素電極の固定法

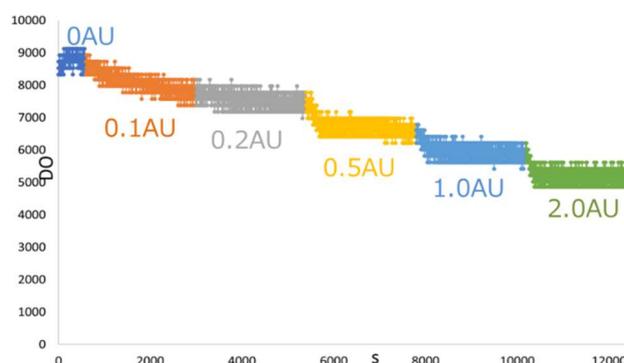


図2 有機物Aの測定結果

4. 謝辞

本研究は鈴与商事株式会社様との共同研究であり、株式会社鈴与総合研究所の助言と、鈴与菊川バイオガスプラント関係者の協力を受けつつ進めた。分光光度計の使用にあたっては小泉氏に使用法の丁寧な指導をいただいた。この場を借りて感謝を申し上げます。

5. 利用機器

UV-Vis

6. 令和5年度研究業績

秘密案件のため对外発表なし

光応答電極に用いるチタン-ニオブ酸化物粒子の作製と構造解析

東城 友都 静岡理科大学 理工学部 電気電子工学科 准教授

1. 概要

近年、エネルギー資源や地球温暖化等の問題が深刻になりつつあり、それらの問題の解決に向けて国連・国家戦略が立案されている。その中でも環境・エネルギー分野では、太陽光発電・蓄電システムの技術革新が求められており、光発電と蓄電を同時に行う技術に注目が集まっている。

その一端を担う本研究では、電子構造と結晶構造の観点から光発電・蓄電を可能とするチタン-ニオブ酸化物 TiNb_2O_7 粒子の作製と、作製試料の構造解析を行なったため、その研究結果を報告する。

2. チタン-ニオブ酸化物粒子の作製

本研究室では、これまでに有機金属錯体化合物を用いて酸化チタン TiO_2 微粒子を作製し、その結晶構造および光応答性を解析・評価してきた。一般的に TiO_2 は紫外光波長 (380 nm) 付近で光応答を示すが、光量子効率が極めて低い。今回、その欠点を解消するために、電子構造的に可視光波長領域 (380-780 nm) で光応答を示す可能性のある TiNb_2O_7 微粒子に着目して、試料作製を行なった。このとき、反応比表面積を増加させる目的で、その一次粒子を中空球状とした。当該試料の作製手順を図1に示す。

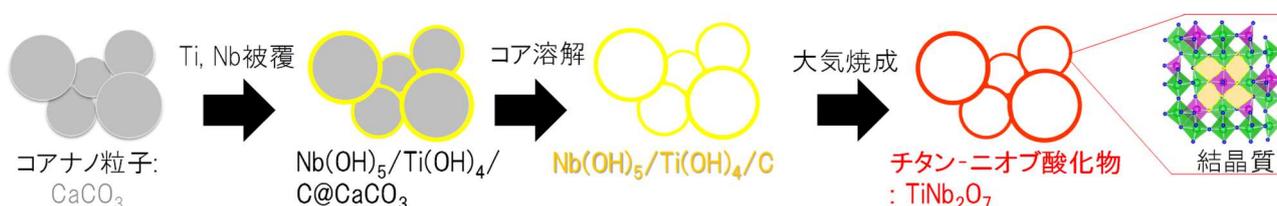
図1 中空球状一次粒子：チタン-ニオブ酸化物 TiNb_2O_7 の作製手順

図1において、Ti 錯体化合物を加水分解させて、 CaCO_3 粒子表面に Ti 源を付着させる。続けて Nb 錯体化合物を加水分解させて、 $\text{Ti(OH)}_4/\text{CaCO}_3$ 粒子表面に Nb 源を付着させる。これにより、非晶質の Ti-Nb 水酸化物、もしくはその酸化物が CaCO_3 粒子表面に形成される。その後、酸処理を施して CaCO_3 を溶解させることにより、中空球状の一次粒子が得られる。濾過後の乾燥粉末に対し、大気中、750 °C程度で熱処理を施すことで、中空球状を保持したまま、チタン-ニオブ酸化物が得られる。今回、複数の金属錯体化合物を加水分解させる際、 TiNb_2O_7 が得られるように化学量論組成 (仕込比) を調整している。

3. 作製試料の構造解析

図2(a)に示すように、作製試料の X 線回折 (XRD) パターンは、 TiNb_2O_7 の XRD パターンと一致したが、異相として原料の CaCO_3 、およびアナターゼ型 TiO_2 の XRD パターンが観測された。このことから、 CaCO_3 粒子表面に付着した Ti-Nb の膜が厚いことが予想され、酸処理において、中核に存在する CaCO_3 を完全には溶解できていないことがわかる。また、加水分解時に相分離、もしくは酸処理時に Nb 源の溶解が起こり、その後の加熱処理でアナターゼ型 TiO_2 がわずかに形成されたことが示唆される。

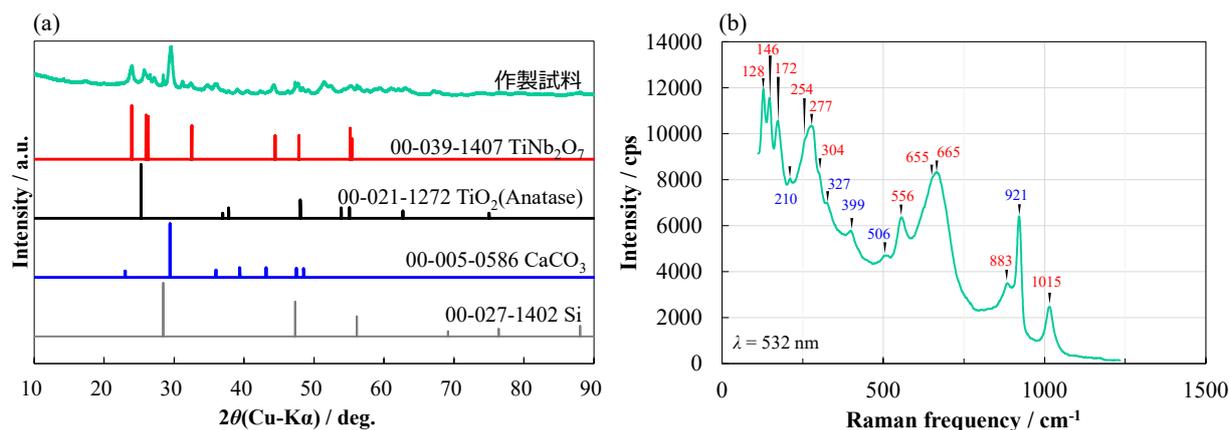


図2 (a)作製試料の粉末XRDパターンおよび(b)ラマンスペクトル

一方、図2(b)のラマンスペクトルからは、 TiNb_2O_7 の伸縮・変角振動モードに由来するピークが多く観測されたため、作製試料の粒子表面には TiNb_2O_7 が形成されていることがわかる。光触媒反応では、粒子中核に存在する異相よりも、粒子表面に存在する主相と溶液の接触界面が主体的に反応を起こすと考え、今回の作製試料を用いて光触媒反応性評価を行なった。ただし、事前に紫外・可視光(UV-vis)吸収スペクトル測定より、作製試料の触媒活性が高くなる光吸収波長は400-440 nmであることを把握した。

光触媒反応性評価において、酸化インジウム・酸化スズ(ITO)基板に作製試料を塗布した作用電極、および炭素棒対極を用いて二電極式電気化学セルを構築した。このとき、溶媒には蒸留水、エタノール、メタノールを用いた。作用電極に400 nm程度の光を照射し発生電流を測定したところ、 TiNb_2O_7 の電子エネルギー準位に対応して、メタノール>>エタノール>蒸留水の順番で小さくなり、溶媒効果を示したことから、 TiNb_2O_7 による光触媒反応が主体であることが示唆された。今回作製した試料には異相や不純物を多く含んでおり、 TiO_2 の電子構造に対して、Nb源のドーピングによる電子構造の変化が僅かであったため、今後は単相の TiNb_2O_7 が得られる作製条件を探索し、同様の構造解析・評価を進める。

4. 謝辞

本研究を遂行するにあたり、各種装置の操作方法をご指導頂きました先端機器分析センターの小泉様、菅澤様に深く感謝いたします。

5. 利用機器

XRD、SEM-EDX、PL (Raman)、UV-vis

6. 令和5年度研究業績

- (1) N. Wakatsuki and **T. Tojo**, “Fabrication of Titanium Oxide Thin-Film Electrodes with Photocatalytic Activities and an Evaluation of Their Photoelectrochemical Properties”, *Eng. Proc.* **55**(1) (2023) 57.
- (2) [招待講演] **T. Tojo**, “Exploring an Optimal Electrode for Photoelectrochemical Cells using a Photocatalytic Reaction and Photoelectrochemical Characterizations”, *The 25th Takayanagi Kenjiro Memorial Symposium*, Shizuoka Univ., Hamamatsu, Shizuoka (11/29/2023).
- (3) 鈴木 慧斗, **東城 友都**, “不純物元素含有 TiNb_2O_7 粒子の光応答性の基礎検討”, 第26回化学工学会学生発表会, オンライン口頭発表 (2024年3月2日).

他8件

環境調和型有機合成反応の開発と生物活性物質合成への応用

桐原 正之 静岡理科大学 理工学部 物質生命科学科 教授

1. 概要

環境汚染物質を排出しない、クリーンな有機合成反応の開発を行なうとともに、それらの反応を活用して、医薬品開発に繋がるような生物活性物質の合成研究を行っている。今年度は、次亜塩素酸ナトリウム・5水和物結晶 ($\text{NaOCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) を用いる酸化反応・ハロゲン化反応、光酸素酸化によるアルデヒド類からの有機過酸の簡便合成反応、小員環の開裂を利用した新規反応の開発研究を行った。

2. $\text{NaOCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を用いる酸化反応・ハロゲン化反応

$\text{NaOCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ と 1,3-ジカルボニル化合物との反応を、添加剤無添加条件 (弱塩基性条件)で行うと開裂反応が進行してカルボン酸が2分子生成するのに対して、酢酸添加条件 (弱酸性条件)で行うと2位がジクロロ化されることを見出した (論文 1)。またトルエン類に対して、臭化水素酸- $\text{NaOCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 存在下に光空気酸化を行うと、安息香酸類が効率良く合成できることを見出した (学会 1)。さらに、 $\text{NaOCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を用いてテルペン類のアリル位塩素化にも成功した (学会 3)。また、 $\text{NaOCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を用いる β -グリコール開裂は、 β -グリコールの水酸基が1つだけ酸化された後、すみやかにレトロアルドール反応することによって進行していることを明らかにすることができた (学会 5)。

$\text{NaOCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を用いるハロゲン化反応としては、弱酸性条件で次亜塩素酸 (HOCl) を発生させて、芳香族化合物と反応させると、芳香環に塩素原子を導入できることを見出した。一方、強酸性条件で塩素 (Cl_2) を発生させた場合でも、溶媒にアセトニトリルを用いると、 Cl_2 が長時間溶媒に溶けたままで存在し、やはり芳香環を塩素化できることを明らかにした (学会 6)。

3. 光酸素酸化によるアルデヒド類からの有機過酸の簡便合成反応

アルデヒドに対して、酢酸エステル溶媒中酸素雰囲気下で可視光照射をおこなうと、有機過酸が収率良く得られることを見出した (論文 2、学会 4)。本反応は触媒や添加剤を全く使用しないため、環境調和型かつアトムエコノミーにも優れた反応である。

6. 小員環の開裂を利用した新規反応の開発

シクロプロパン環状にフッ素原子を有するシクロプロピルメタノールに対して、脱酸素的フッ素化剤である diethylaminosulfur trifluoride (DAST) を反応させると、環開裂が進行してジフルオロホモアリル化合物が得られる場合と、環拡大が進行してジフルオロシクロブタン体が得られる場合があることが判明した (学会 2)。

7. 利用機器

NMR、IR、GC-MS

8. 令和5年度研究業績

(原著論文)

- (1) Masayuki Kirihara, *Yugo Sakamoto, Takumi Tanaka, Takuma Kawai, Tomohide Okada, Yoshikazu Kimura, Shinobu Takizawa *Product Selectivity Control under Acidic and Basic Conditions on Oxidative Transformation of 1,3-Dicarbonyls Using Sodium Hypochlorite Pentahydrate, *Synthesis* **2024**, 56, in press.
- (2) Mohamed S. H. Salem, Carla Dubois, Yuya Takamura, Atsuhito Kitajima, Takuma Kawai, Shinobu Takizawa, * Masayuki Kirihara* Light-induced autoxidation of aldehydes to peracids and carboxylic acids, *Green Chem.* **2024**, 26, 375-383.
- (3) Ryosuke Fukada, Yukimasa Yamagishi, * Misaki Nagasaka, Daiki Osada, Kazumi Nimura, Iori Oshima, Kazuki Tsujimoto, Masayuki Kirihara, Shinobu Takizawa, Norio Kikuchi, Takahiro Ishii, Takashi Kamada, * Antifouling Brominated Diterpenoids from Japanese Marine Red Alga *Laurencia venusta* Yamada, *Chemistry & Biodiversity* **2023**, 20, e202300888
- (4) Katsuya Saitoa, Tomoya Sawazakia, Osamu Furusawab, Teruo Kosugib, Yoshikazu Kimura, Masayuki Kirihara, Practical Synthesis of Pent-4-yn-1-ol and Pent-4-en-1-ol from Tetrahydrofurfuryl Halides, *Synthesis* **2023**, 55, 2670.
- (5) Kobayashi, Daiki; Uchida, Haruki; Ishibane, Misaki; Kurita, Erika; Kirihara, Masayuki; Kotsuchibashi, Yohei, Fabrication of thermally cross-linked poly(methacrylic acid)-based sponges with nanolayered structures and their degradation, *Polymer Journal (Tokyo, Japan)* **2023**, 55, 163.

(学会発表)

- (1) ○木村芳一、森音菜、山原翔、北島淳人、桐原正之、”アトムエコノミーに優れたトルエン類の可視光臭素酸化反応” 日本プロセス化学会 2023 サマーシンポジウム、8/3-4/2023、東京。
- (2) ○渡邊真衣、松井萌野、臼井美結、長島萌華、山田睦樹、桐原正之、”フルオロシクロプロパンの開裂反応を利用したジフルオロ化合物の合成” 第46回フッ素化学討論会、10/16-17/2023、枚方、大阪。
- (3) ○北嶋淳人、高村侑矢、田中匠、川合巧真、辻本夏月、桐原正之、”次亜塩素酸ナトリウム5水和物を用いたテルペン類のアリル位塩素化反応” 第67回 香料・テルペンおよび精油化学に関する討論会、10/26-30/2023、千葉。
- (4) ○高村侑矢、北嶋淳人、川合巧真、Mohamed S. H. Salem、Carla Dubois、滝澤忍、桐原正之、”可視光を活用するアルデヒド類の無触媒酸素酸化：mCPBA の廃棄物ゼロ合成への展開” 第49回 反応と合成の進歩シンポジウム、11/6-7/2023、岐阜。
- (5) ○田中匠、川合巧真、岡田倫英、滝澤忍、小土橋陽平、桐原正之、”次亜塩素酸ナトリウム5水和物による β -グリコール (1,3-ジオール)開裂” 第49回 反応と合成の進歩シンポジウム、11/6-7/2023、岐阜。
- (6) ○川合巧真、田中匠、木村芳一、桐原正之、”次亜塩素酸ナトリウム5水和物を用いる芳香族化合物の塩素化” 第49回 反応と合成の進歩シンポジウム、11/6-7/2023、岐阜。

キチン添加土壌から分離されたメチオニン要求性のキチン分解新規細菌

Lysobacter auxotrophicus のビタミン B₁₂ 要求性とその遺伝的背景

齋藤 明広 静岡理工科大学 理工学部 物質生命科学科 教授

1. 概要

キチンは、真菌の細胞壁に含まれる直鎖状の多糖であり、土壌にキチンを添加すると、真菌を病原とする植物病が低減されることが報告されてきた。キチン添加によって増加するキチン分解細菌が病害低減効果の一要因と考えられている。著者が主宰する研究室では、キチンによる土壌病害低減効果の仕組みを解明することを長期の目標として、畑土壌でのキチン及び関連化合物の分解と細菌群集構造の変化の関係を調べている¹⁻³⁾。その中で、キチン添加培養畑土壌から分離したキチン分解細菌株 5-21a^T が、 γ -プロテオバクテリア綱の *Lysobacter* 属に属することと、メチオニン (Met) 要求性を示すことを明らかにした⁴⁾。5-21a^T 株の Met 要求性の生化学的背景を調べるため、ビタミン B₁₂ (VB₁₂) の要求性に関する試験をしたところ、5-21a^T 株が VB₁₂ 要求株であることが判明した。その遺伝的背景を探るために、5-21a^T 株の全ゲノム配列を決定した。その結果、5-21a^T 株が VB₁₂ 依存性 Met 合成酵素の遺伝子 (*metH*) しか持たないために 5-21a^T 株の Met 合成には VB₁₂ が必要であると考えられること、また、5-21a^T 株が VB₁₂ 合成の上流 (コリン環合成) 経路の遺伝子を持っていないために VB₁₂ を *de novo* 合成できないことがわかった。さらに、VB₁₂ 要求性が 5-21a^T の近縁株にも共通した性質であることも判明した。一方、近縁株とのゲノム相同性の比較や、化学分類学的、表現型および系統学的データに基づいて、5-21a^T 株が *Lyobacter* 属の新種であることを提唱し、*Lyobacter auxotrophicus* と命名した。これらの結果は以下の項目 4 の原著論文 (1) で公表した。

- 1) Kumeta *et al.* (2018) *Soil Sci. Plant Nutr.* 64: 512-519.
- 2) Shimoi *et al.* (2020) *Soil Sci. Plant Nutr.* 66: 429-437.
- 3) Ootsuka *et al.* (2021) *Soil Sci. Plant Nutr.* 67: 389-399.
- 4) Iwasaki *et al.* (2020) *Microbes Environ.* 35: ME19070.

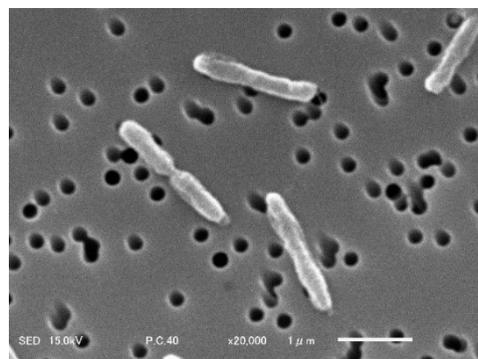


写真. *Lysobacter auxotrophicus* 5-21a 株の SEM 像 (先端機器分析センター利用)

2. 謝辞

本研究は、科研費基盤研究(C) (21K05331) の助成を受けて行った。また、静岡大学の道羅英夫教授と森内良太氏、および、NITE バイオリソースセンター (NBRC) の浜田盛之氏と森浩二氏との共同で行った。

3. 利用機器

- ①可視紫外分光光度計 (DNA 濃度の測定)、②GC-MS (糖質の定量)、③マイクロプレートリーダー (酵素活性測定、タンパク質定量)、④AKTA (タンパク質精製)、⑤超音波破碎装置 (細菌細胞の破碎)、⑥大型冷却高速遠心分離機、⑦リアルタイム PCR

(参考) 著者が主宰する研究室で実施した修士論文研究と卒業研究の内容と使用機器

- (1) 窪田 圭佑「放線菌キチナーゼの研究」(①③⑥)
- (2) 中村 美輝「細菌間相互作用の研究」(①③⑦)
- (3) 佐々木 美波「放線菌リゾチームの研究」(①～⑥)
- (4) 牧野 夏美「細菌のアミノ酸ラセミ化酵素の研究」(①)
- (5) 鈴木 聖奈「キチン分解酵素を用いた土壌でのキチンの定量」(②～⑥)
- (6) 鎌田 まりも「ナタマメ根粒から分離された細菌の研究」(①)
- (7) 近藤 瑠音「放線菌のコバラミン産生能の研究」(①③)
- (8) 鈴木 琉太「*Agromyces* 属の栄養要求性の研究」(①)

4. 令和5年度研究業績

(原著論文) 全て査読付。本人に下線。責任著者に*。

- (1) Saito A*, Dohra H, Hamada M, Moriuchi R, Kotsuchibashi Y, Mori K. (2023) Physiological and genomic characterization of cobalamin (vitamin B₁₂)-auxotrophy of *Lysobacter auxotrophica* sp. nov., a chitinolytic methionine-auxotrophic bacterium isolated from chitin-added soil. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*. 73: 005899. DOI: <https://doi.org/10.1099/ijsem.0.005899>.
- (2) Nishiyama E, Nagata R, Ando A, Saito A* (2024) Edible plant oil (EPO)-consumption by the isolate *Fusarium keratoplasticum* EN01 and other relative *Fusarium* species. *Antonie van Leeuwenhoek*. 117: 7. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10482-023-01901-5>.
- (3) Suzuki M, Saito A*, Kobayashi M, Oomiya S, Yokoyama T, Jian Li, Sugita K, Miki K, Saito J, Ando A. (2024) Crystal structure of the GH-46 subclass III chitosanase from *Bacillus circulans* MH-K1 in complex with chitotetraose. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - General Subjects*. 1868: 130549. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.bbagen.2023.130549>.

(学会発表) 発表者に○(口頭発表)もしくは●(ポスター発表)

- (1) ○中村美輝, 齋藤明広. “キチン分解細菌 *Lysobacter* sp. 5-21a 株のビタミン B₁₂ 要求性その他の細菌株による増殖促進効果との関連性” 日本土壌微生物学会 2023 年度大会 (2023 年 6 月 10 日. 千葉県松戸市) 優秀学生発表賞受賞
- (2) ○齋藤明広, 道羅 英夫, 森内 良太. “キチン添加培養畑土壌から分離されたキチン分解細菌 *Lysobacter* sp. 5-21a 株のメチオニン/ビタミン B₁₂ 要求性の遺伝的背景” 日本土壌肥料学会 2023 年度愛媛大会 (2023 年 9 月 12 日. 愛媛県松山市)
- (3) ●齋藤明広, 道羅英夫, 浜田盛之, 森内良太, 小土橋陽平, 森浩二. “キチン添加畑土壌から分離されたメチオニン/ビタミン B₁₂ 要求性のキチン分解新規細菌 *Lysobacter auxotrophicus*” 第 36 回日本微生物生態学会浜松大会 (2023 年 11 月 28 日. 静岡県浜松市)
- (4) ●中村美輝, 道羅英夫, 森内良太, 齋藤明広. “キチン添加培養畑土壌でのビタミン B₁₂ の消長と細菌群集構造の変化” 第 36 回日本微生物生態学会浜松大会 (2023 年 11 月 28 日. 静岡県浜松市)
- (5) ●窪田 圭佑, 齋藤 明広. “*Streptomyces* 属放線菌が進化系統の異なるキチン分解酵素を有する意義の逆遺伝学的解析” 第 36 回日本微生物生態学会浜松大会 (2023 年 11 月 28 日. 静岡県浜松市)

けい酸塩系固化体の²⁹Si 固体 MAS NMR による構造解析

山崎 誠志 静岡理科大学 理工学部 物質生命科学科 教授

1. 概要

けい酸アニオンは、SiO₄四面体を中心として、4つの酸素にSiO₄四面体がn個(n = 0~4)結合することができ、nの数によってQ⁰~Q⁴の構造を取る。また、Q²やQ³では、3員環や4員環を取ることができ、また、これらが立体的に結合した構造が存在し、Q²₃、Q³₆、Q³₈などと表記する。Q⁰の酸素は、すべて負電荷を持つため電子吸引力が高く、観測核のSiの電子を引き寄せるため、Siの原子核は遮蔽されにくくなるため、けい酸アニオン種の中で最も低磁場にピークが観測される。また、Q¹、Q²、...のように観測核Siの周囲の酸素が結合性になることで電子吸引力が低くなり、高磁場側にピークが観測されることになる。このように、²⁹Si NMRでは、ケミカルシフトからけい酸アニオンの構造を同定し、ピーク分離による積分面積から定量することができる。けい酸塩系の固化体では、成長過程で構造が変化することが考えられ、²⁹Siを観測核とすることで、けい酸種の構造変化を検討し、固化メカニズムを解明することができる。

2. けい酸塩系固化体の成長過程における構造変化の検討

図1にけい酸塩系の固化体の固化時間に対する²⁹Si 固体 MAS NMR スペクトルを示す。図のスペクトルでは、それぞれのけい酸種の経時変化をわかりやすくするため、Q²のピーク面積で規格化している。図からわかるのは、固化時間が長くなると、Q⁰の強度比が低下していることがわかる。逆に、Q¹以上の強度比は高くなり、固化時間が長いほど強度比が高くなっていることがわかる。このことから、けい酸塩系固化体では、Q⁰のような低次構造が、固化の進行とともに反応し、高次構造を形成していることがわかった。

3. 謝辞

本件は、資源エネルギー庁『令和3年度開始「廃炉・汚染水対策事業費補助金（安全システムの開発（液体系・気体系システム、臨界管理技術）」』の成果の一部を取りまとめたものである。

4. 利用機器

固体 NMR

5. 令和5年度研究業績

(学会発表)

- (1) ○山崎誠志、松浦由幸、荒井陽一、鈴木誠矢、”燃料デブリ回収・保管を目的とした中性子吸収材を含有するけい酸ナトリウムとセメント固化体の非晶質構造解析” 第77回セメント技術大会(2023).

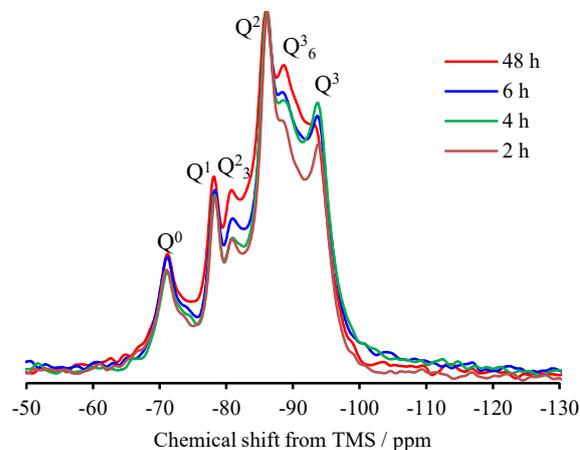


図1. Q²で規格化したけい酸塩系の固化体の²⁹Si 固体 MAS NMR スペクトル

超音波が誘起する微小気泡反応場に関する研究

南齋 勉 静岡理科大学 理工学部 物質生命科学科 教授

1. 概要

液体に数百 kHz の高出力超音波を照射すると、 μm サイズのキャビテーションバブル（キャビティ）と呼ばれる微小気泡が生成する。これが疎密波である超音波によって成長し、断熱圧縮崩壊すると泡の内部は数千度・数百気圧の高温高压場となる。この局所反応場では有機物の分解が起こるほか、溶媒として水を用いた場合は分解されて強力な酸化剤である OH ラジカルが生成する。この特殊な反応場を環境汚染物質の分解やナノ粒子の創製に応用することが期待されているが、未だ解明の余地は大きい。我々は、これまでに、水相中の超音波反応場の気液界面領域や、油相中での超音波反応場の特性に着目して研究を行ってきた。

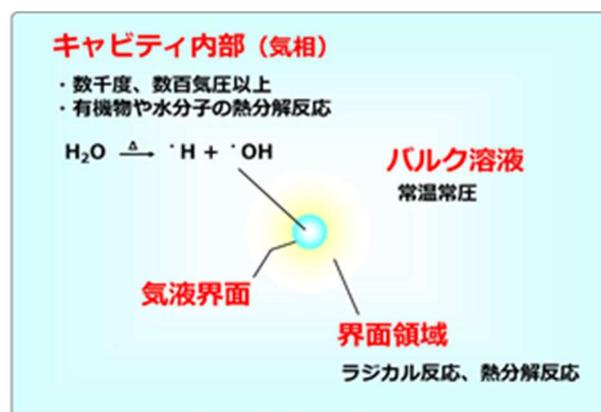


図1 超音波キャビテーション概略図

2. 「超音波反応場におけるソノルミネッセンス強度に対する生成ラジカルの影響」

有機溶媒中の超音波反応場は、溶媒自体の分解生成物が複雑であることや、その分解生成物の超音波キャビティへの影響が大きいことから解明の余地を多く残している。我々は、ガス状炭化水素の生成量から、メチルラジカル再結合 (MRR) 法を用いて見積もったキャビティ温度と、キャビティ圧壊時に放出されるソノルミネッセンス (SL) 強度との間に正の相関がみられることを報告したが、その中でもベンジルアルコールに超音波照射した場合、その蒸気圧に比してキャビティ温度や SL 強度が高くなる結果が得られた。また、照射容器内の雰囲気ガスを調整後に静置することで SL 強度が変化する結果が得られた。この変化は溶媒の種類に依存しており、直鎖アルカンでは減少するのに対し、脂肪族アルコールでは増加するといった傾向がみられた。本研究では、ベンジルアルコールの系における特異的に高いキャビティ温度や、雰囲気ガス調整後の静置時間による SL 強度変化が、超音波照射によって生成されるラジカル種の違いに起因するという仮説を立て、ESR を用いてラジカルの定性と定量を行うことで、有機溶媒中の SL 強度とキャビティ温度に対する生成ラジカルの影響について検討した。

超音波照射対象として直鎖アルカン (hexadecane, tetradecane, dodecane, decane, octane)、脂肪族アルコール (1-nonanol, 1-octanol, 1-heptanol, 1,4-butanediol, 1,3-propanediol) 及びベンジルアルコールを照射容器 (55 mmφ, 底厚 1 mm) にそれぞれ 60 mL 取った。雰囲気ガスとしてアルゴンを 100 mL/min で 30 分間バブリングした。その後、25 °C の恒温水槽中にて、溶媒ごとに所定時間で静置後、暗室内に設置した超音波照射装置 (200 kHz, 100 W) を用いて 10 分間超音波照射し、光電子増倍管で SL 強度 (200~700 nm) を測定した。SL 強度測定後、GC-FID を用いて照射容器の気相ガス試料について炭化水素生成物の測定を行い、エタン、エチレン、アセチレンの生成比から MRR 法によってキャビティ温度を見積もった。また、静置によるラジカル生成への影響を確認するため、前述と同様の系で 10 分間超音波照射し、電子スピン共鳴装置 (ESR) を用いて、生成したラジカルの定性と定量を行った。スピントラップ剤とし

て、20 mM の DMPO (5,5-Dimethyl-1-pyrroline N-Oxide; 純度 97.0%以上) を用いた。ESR スペクトルのシミュレーション解析には easyspin パッケージを用いて Matlab で行った。

超音波照射後のベンジルアルコールについて、ESR を用いた生成ラジカルの測定結果を図 2 に示す。ESR 測定の測定データ (青) と、easyspin によるシミュレーション結果 (赤) が概ね一致していることから、ベンジルアルコールへの超音波照射によってベンジルラジカル”1”とヒドロキシラジカル”2”が生成することが確認できた。ベンジルラ

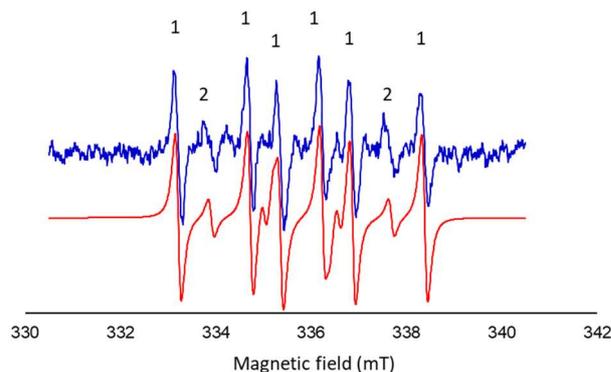


図 2 ベンジルアルコールへの超音波照射試料についての ESR スペクトル

ジカルは共鳴安定性を有するラジカルであり、再結合による炭化水素ガスの生成が抑制されることで、他の溶媒と比してキャビティ内部の比熱比が高い状態が維持される。これにより、キャビティ温度とキャビティ内の比熱比との関係 (Neppiras の断熱圧縮式) から、ベンジルアルコールの系では蒸気圧に比して、特異的な高温反応場が形成されると考えられる。

静置時間の経過に伴うラジカル生成量変化の検討では、ラジカル生成量が SL 強度と同様の傾向を有することが確認された。主な生成ラジカルとして、ベンジルアルコールではベンジルラジカル、tetradecane ではアルキルラジカル、1,3-propanediol ではヒドロキシラジカルが確認されたことから、これらのラジカル種をそれぞれ定量の対象とした。ベンジルアルコールと tetradecane の系では、静置時間の経過に伴ってベンジルラジカルやアルキルラジカルの生成量が減少する傾向がみられ、SL 強度も同様に低下する傾向が確認された。1,3-propanediol の系ではヒドロキシラジカルの生成量が静置時間の経過に伴って増加し、極大値を迎えた後に減少する傾向がみられ、SL 強度についても同様の変化がみられた。この要因として、静置による気泡核内部への溶媒の揮発が考えられる。静置によるラジカル生成量変化については、ラジカル生成量が増大する「正の因子」と溶媒分子によりキャビティ内の比熱比が低下しラジカルの生成量を減少させる「負の因子」が存在していることが示唆された。

3. 謝辞

本研究の一部は、ENEOS 株式会社 中央研究所との共同研究により行われたものです。

4. 利用機器

ESR、GC-MS、ELSZ、FT-IR、TG-DTA

5. 令和5年度研究業績

(原著論文)

B. Nanzai, A. Mochizuki, Y. Wakikawa, Y. Masuda, T. Oshio, K. Yagishita, “Sonoluminescence intensity and ultrasonic cavitation temperature in organic solvents: Effects of generated radicals” *Ultrason. Sonochem.* **2023**, *95*, 106357.

(学会発表)

増田勇介, 望月彬光, 置塩直史, 八木下和宏, 南齋勉「有機溶媒中のソノルミネッセンス強度とキャビティ温度に対する生成ラジカルの影響」第 32 回ソノケミストリー討論会 A13

石田 優香, 南齋 勉「イオン性界面活性剤の超音波分解の速度論解析」第 32 回ソノケミストリー討論会 A05

ほか 9 件

喜界島産の軟サンゴが生産するテルペン類の構造多様性と生物活性

鎌田 昂 静岡理工科大学 理工学部 物質生命科学科 准教授

1. 概要

喜界島の隆起速度は世界トップレベルで、国際的に見ても希少な島である。この島は、サンゴ礁研究のフィールドとして、南太平洋のパプアニューギニアおよび大西洋バルバトスに並ぶ世界の3本指に入る聖地である。島周辺の浅海には、硬い骨格をもたない軟サンゴが群生している。しかし、これまでにそれらが生産する二次代謝産物について研究した報告例はほとんどなかった。そこで、喜界島周辺に分布する軟サンゴを複数種採集し、二次代謝産物の構造多様性と生物活性を検討することを目的として探索研究を実施した。

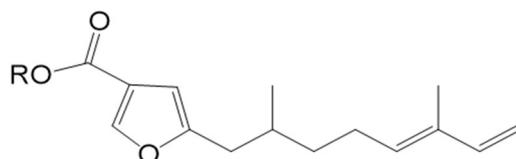
2. 実験手法

2023年5月19日から5月21日にかけて、喜界島サンゴ礁科学研究所の協力のもと、鹿児島県大島郡喜界町にて軟サンゴの分布調査および採集を行った。次に、カタトサカ属の軟サンゴ2種(①と②)に絞り、成分分析を実施した。凍結乾燥後、それぞれのサンプルを別々にメタノールで抽出した。エバポレーターで乾固したメタノール抽出物を、酢酸エチルと蒸留水を用いて脂溶性画分と水溶性画分に分画した。脂溶性画分をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに供し、*n*-ヘキサン/酢酸エチル系で溶出しFr.1-5を得た。各画分に対し、NMRを用いた定性分析を行い、二次代謝産物の特徴的なピークが検出された画分に着目し、さらなる分離と精製を進めた。活性試験では、ブラインシュリンプに対する毒性およびムラサキイガイの足糸に対する着生阻害活性を評価した。

3. 結果・考察

サンプル①から2種の既知化合物である cembrene C (**1**) および sarcophytol A (**2**) を単離・同定した。化合物**1**と**2**は一般的なセンブラン型ジテルペンであった。一方、サンプル②からは6種の既知化合物を見出した。その内訳は、セスキテルペンの $\Delta^{9(15)}$ -africanene (**3**)、methyl- (5'E)-5-(2',6'-demethylocta-5',7'-dienyl)furan-3-carboxylate (**4**)および(5'E)-5-(2',6'-dimethylocta-5',7'-dienyl)furan-3-carboxylic acid (**5**)、センブラン型ジテルペンの thunbergol (**6**) と (7E,11E)-3,4-epoxy-7,11,15-cembratriene (**7**)、ステロイドの 24-methylenecholesterol (**8**) であった。この中で、フラノセスキテルペン類 (**4** と **5**) は、過去に沖縄県本島に生育するカタトサカ属から報告例があったものの、一般に報告に上がるテルペン類と比して珍しい炭素骨格を有する化合物であった。

ブラインシュリンプに対する毒性評価では、化合物**4**の致死性が最も強かった (LC₅₀=5.0 μg/mL)。一方、先行研究において化合物**5**はムラサキイガイに対して着生阻害活性を示すことが報告されていた (Mizobuchi et al., *Fisheries Science* 60, 345-346, 1994.)。そこで、既存の手法を一部改めてムラサキイガイの足糸に対する着生阻害活性試験 (Fukada et al., *Chemistry and Biodiversity* 20, e202300888, 2023.) を実施したところ、化合物**4**と**5**にのみ0.16 μmol/cm²



4: R=CH₃
5: R=H

で中程度の活性が認められた。活性を示した化合物の比較を行うと側鎖の鎖状構造が共通していた。つまり、フラン環および側鎖の存在が活性に寄与している可能性がある。

4. 謝辞

本研究は「喜界島アオサング研究助成」の支援を受けて実施した。また、研究の一部は静岡理科大学 (SIST) と鹿児島大学大学院連合農学研究科との学生交流事業に基づいて実施した。主体的に実験に取り組んでくれた平山莉久氏と石上慎之甫氏に感謝する。なお、実験データの一部は SIST の先端機器分析センターの共有機器を使用して取得した。

5. 利用機器

NMR、FT-IR、TG-DTA

6. 令和5年度研究業績

(原著論文)

- (1) Kawano, J., Fukada, R., Sato, K., Kitajima, A., Kirihara, M., Tsuge, K., Kumeta, M., Hara, T., Hashimoto, H., Tani, K.*, **Kamada, T.*** Diterpene glycosides derived from *Aster spathulifolius* have immunomodulatory effects. *Heterocycles*, in Press.
- (2) Fukada, R., Yamagishi, Y., Nagasaka, M., Osada, D., Nimura, K., Oshima, I., Tsujimoto, K., Kirihara, M., Takizawa, S., Kikuchi, N., Ishii, T., **Kamada, T.*** Antifouling brominated diterpenoids from Japanese marine red alga *Laurencia venusta* Yamada. *Chemistry and Biodiversity* 20, e202300888, 2023.
- (3) Nagasaka, M., Isa, H., Tahara, A., Fukada, R., **Kamada, T.**, Ishii, T.* Diversity of halogenated secondary metabolites in Okinawan *Aplysia argus* including 12-hydroxypinnaterpene C and their feeding targets. *Chemistry and Biodiversity* 20, e202300791, 2023. (表紙選出)
- (4) Fukada, R., Kawano, J., Tsuruta, T., Nonaka, T., Sato, K., Miyajima, S., Ishigami, S., Ishii, T., Nishikawa, K., Asakawa, Y., **Kamada, T.*** Two new eremophilane-type sesquiterpenoids from Japanese liverwort *Bazzania japonica*. *Chemistry and Biodiversity* 20, e202300131, 2023. (表紙選出)

(学会発表)

- (1) 石上慎之甫・鈴木綾乃・八木郁哉・高田晃瑠・川野仁・二村和視・大島伊織・**鎌田昂**・石井貴広 沖縄県産軟体サングの化学防御機構に着目した抗マリングロス活性物質の探索 第67回香料・テルペンおよび精油化学に関する討論会、千葉、2023年10月29日。
- (2) 深田峻介・山岸幸正・長坂弥咲・長田大輝・二村和視・大島伊織・辻本夏月・桐原正之・滝澤忍・菊地則雄・石井貴広・**鎌田昂*** 日本産紅藻ヒメソゾ由来の新規含臭素ジテルペンの構造とムラサキイガイ着生阻害活性 第67回香料・テルペンおよび精油化学に関する討論会、千葉、2023年10月29日。(ベストプレゼンテーション賞受賞)
- (3) 長田大輝・佐藤光将・二村和視・大島伊織・小土橋陽平・**鎌田昂*** SDGs対応型の新規漁網開発を目的とした着生阻害物質の探索 第67回香料・テルペンおよび精油化学に関する討論会、千葉、2023年10月29日。

機能性高分子を用いたバイオマテリアルの開発

小土橋 陽平 静岡理工科大学 理工学部 物質生命科学科 准教授

1. 概要

病気の早期診断や治療をサポートする機能性高分子は、42兆円を超える我が国の医療費を削減し、quality of life を高めることが期待される。機能性高分子は構成するモノマーの特性のみならず、その構造(直鎖, 分岐, 環状, ゲルなど)により物理化学的な性質が変化する。これらの性質は自己集合や自己組織化の引き金となり、ナノスケールで構造制御された材料をボトムアップ式にて構築することができる。近年では精密重合やクリックケミストリーの台頭により、理論上の機能性高分子を具現化することが可能になってきた。我々は新規な機能性高分子を、特にバイオマテリアルとして開発し、医療現場での応用を目指す。本年度の研究成果を以下にまとめる。

2. 研究トピックス

1) ポリビニルアルコール (PVA) をベースとした水に不溶なマイクロファイバーの作成 (学術論文 1)

PVA はその生体適合性から、ドレッシング材など医療機器としての応用が期待されている。PVA は水に溶ける為、多くの場合、使用には架橋による水への不溶化が求められる。通常、PVA を架橋し一定の機械的な強度を持たせるには、有毒な有機化合物や、 γ 線の照射など特殊な装置が必要である。本研究では、PVA に、開発した共重合体を混合し 135℃に昇温するのみで、共重合体中のカルボキシ基とPVAのヒドロキシ基間に共有結合を導入し、水に不溶なマイクロファイバーを作成した。また共重合体にはベンゾオキサボロール基が含まれ、PVAと動的な共有結合を結ぶことで機械的な強度を調整することができる。マイクロファイバーは、赤血球を用いた溶血試験にて低い溶血率 (<5%) を示すことが観察された。混合する共重合体にカチオン性を導入することで、マイクロファイバー表面の電荷をプラスまたはマイナスに制御し、選択的な色素の吸着にも成功した。材料の表面電荷の制御は、医療機器においてタンパク質吸着や血栓形成の抑制につながる。また、マイクロファイバーを束ね、ねじることで機械的な強度が増加することも確認した。これらのマイクロファイバーは、センサーや吸着材など医療機器への応用が期待される。

2) ポリメタクリル酸と PVA からなる分解可能なスポンジ材料の合成と銅イオンの吸着性の評価について (学術論文 2)

プラスチックは、世界で年間4億トン以上生産され、川や海洋、地下、大気への破棄プラスチックの流出が喫緊の課題の一つとなっている。これらの問題を解決する為、細菌や非可食部の植物からの生分解性高分子の生産や新しいリサイクルシステムの提唱などが行われている。その中でも我々は、特定の条件により素早く分解することが可能な合成高分子に着目した。ポリメタクリル酸を含有する高分子とポリビニルアルコールを組み合わせることで、架橋構造を介したスポンジ材料を開発することに成功した。水に対し不溶性であるスポンジ材料は、酸化的环境である次亜塩素酸ナトリウム五水和物水溶液に浸漬すると、24時間以内に分解し水に溶解した。このスポンジ材料は高い表面積を有し、ポリメタクリル酸のカルボキシ基を介し、銅イオンを効率的に吸着できることが明らかとなった。

3. 謝辞 研究の一部は、文部科学省 科学研究費助成事業 (23K11817、22K08954、20K21630)、公益社団法人 池谷科学技術振興財団研究助成、公益社団法人 JFE21世紀財団研究助成により実施された。

4. 利用機器 核磁気共鳴装置、ゼータ電位・粒径・分子量測定システム、紫外可視分光光度計、走査型電子顕微鏡、走査プローブ顕微鏡、赤外分光光度計、示差走査熱量計、質量分析計、マイクロプレートリーダー、蛍光顕微鏡、細胞実験室、細菌実験室

5. 令和5年度研究業績

(原著論文) *Corresponding Author

(1) T. Momose, K. Takeuchi, H. Uchida, S. Saito, K. Nakada, M. Mutsuga, A. Yamawaki-Ogata, Y. Narita, **Y. Kotsuchibashi*** (2023) 'Fabrication of pH-responsive poly(vinyl alcohol)-based microfibers crosslinked with copolymers containing benzoxaborole and carboxy groups' *Polymer* 283, 126236.

(2) D. Kobayashi, H. Uchida, M. Ishibane, E. Kurita, M. Kirihara, **Y. Kotsuchibashi*** (2023) 'Fabrication of thermally cross-linked poly(methacrylic acid)-based sponges with nanolayered structures and their degradation' *Polymer Journal* 55, 163-170.

(3) A. Saito, H. Dohra, M. Hamada, R. Moriuchi, **Y. Kotsuchibashi**, K. Mori (2023) 'Physiological and genomic analyses of cobalamin (vitamin B12)-auxotrophy of *Lysobacter auxotrophicus* sp. nov., a methionine-auxotrophic chitinolytic bacterium isolated from chitin-treated soil' *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, 73, 005899.

(学会発表)

(1) 内田遥樹, **小土橋陽平** 'マイクロ・ナノパターンをもつフィルムの分解挙動について' 第72回高分子学会年次大会 (2023年5月 Gメッセ群馬, 群馬(ポスター))

(2) 齊藤俊介, 百瀬月花, 竹内希望, 齋藤明広, 緒方藍歌, 成田裕司, **小土橋陽平** '細菌感染を予防する抗菌性人工血管の開発' 第72回高分子学会年次大会 (2023年5月 Gメッセ群馬, 群馬(ポスター))

(3) 中田和希, **小土橋陽平** 'ポリメタクリル酸とポリビニルアルコールからなるスポンジ材料の合成と銅イオンの吸着について' 第72回高分子学会年次大会 (2023年5月 Gメッセ群馬, 群馬(ポスター))

(4) **小土橋陽平** 'ポリビニルアルコールとポリメタクリル酸の熱架橋によるナノ材料の開発' 第72回高分子学会年次大会 (2023年5月 Gメッセ群馬, 群馬 (口頭))

(5) **小土橋陽平** 'セミの翅を模倣したナノ柱ハイドロゲルの調製と抗菌性について' 第5回静岡県大学研究連携シンポジウム (2023年8月 東海大学, 静岡 (口頭))

(6) 内田遥樹, 藤本一磨, **小土橋陽平** 'セミの翅を模倣したナノ柱ハイドロゲルの抗菌性について' 第72回高分子討論会 (2023年11月 香川大学, 香川 (ポスター))

(7) 齊藤俊介, 百瀬月花, 竹内希望, 齋藤明広, 六鹿雅登, 緒方藍歌, 成田裕司, **小土橋陽平** 'カルボキシ基により熱架橋したポリビニルアルコール系繊維の抗菌性評価について' 第72回高分子討論会 (2023年11月 香川大学, 香川 (ポスター))

(8) 中田和希, **小土橋陽平** 'ポリメタクリル酸とポリビニルアルコールからなるスポンジ材料の銅イオンの吸着について' 第72回高分子討論会 (2023年11月 香川大学, 香川 (ポスター))

(9) **小土橋陽平** '水環境で機能する抗菌性高分子ハイドロゲル' 第72回高分子討論会 (2023年11月 香川大学, 香川 (口頭))

(10) **小土橋陽平** 'セミの翅を模倣したナノ柱ハイドロゲルの調製と抗菌性について' 第32回ポリマー材料フォーラム (2023年11月 名古屋国際会議場, 愛知 (口頭, 招待講演))

エクソソームに含まれる糖化ストレス誘導性 miRNA の網羅的解析と real-time PCR による validation

高部 稚子 静岡理科大学 理工学部 物質生命科学科 准教授

1. 概要

生体内でグルコースやフルクトースなどの還元糖がタンパク質と非酵素的に結合する糖化反応が起こると、終末糖化産物 (advanced glycation end products: AGEs) が産生される。血液中のグルコース濃度が高い病態を呈する糖尿病患者は、AGEs の体内への蓄積量が高いことが知られている。疫学的調査結果から糖尿病患者は骨折率が高いことが報告されており、その原因のひとつとして「AGEs が骨質・骨量を低下させることによる骨強度の低下」が挙げられる。AGEs の中でも架橋性の AGEs であるペントシジンは、骨コラーゲンに不要な架橋構造を形成することで骨弾性を低下させ、骨質の低下に寄与するとされている。それ以外にも、AGEs は骨機能の恒常性に重要な「破骨細胞による骨吸収」と「骨芽細胞による骨新生」からなる骨代謝バランスの崩壊に関与することが報告されている。日本における糖尿病患者数は年々増加しており、2014 年度には予備群も含め 2000 万人以上と報告されていることから、AGEs による骨代謝異常のメカニズムを解明することは意義深い。我々はマウスマクロファージ由来 RAW264.7 細胞に Receptor activator of nuclear factor kappa-B ligand (RANKL) を作用させる破骨細胞分化モデルにおいて AGEs が破骨細胞分化を抑制することを報告しているが、さらに詳細なメカニズム解明を目指す中で、細胞から分泌される分泌小胞であるエクソソームに含まれる microRNA (miRNA) が与える影響に焦点を当て検証を行った。

2. 「破骨細胞分化過程におけるエクソソーム中の miRNA の網羅的解析及び real-time PCR による validation」

我々は、RAW264.7 細胞における破骨細胞分化モデルにおいて、AGEs 刺激により分泌されるエクソソームに含まれる miRNA が、破骨細胞分化の必須転写因子を制御することを見出している。ヒト血清アルブミン (HSA) とグリセルアルデヒドを 60 °C、40 時間加熱した後、限外濾過により 10 kDa 以下の低分子物質を除去し作製した AGEs を、RAW264.7 細胞に RANKL と共に添加し 24 時間後の培養液からエクソソームを単離した。なお対照としてグリセルアルデヒドを加えず加熱した HSA (加熱 HSA) を同様に作製した。エクソソームの単離は磁気ビーズを用いて行い、含まれる microRNA の網羅的解析には mouse microRNA Oligo Chip (3D-Gene) を用いた。miRNA の発現量は real-time PCR で評価した。網羅的解析の結果、加熱 HSA と比較し AGEs により発現が 2 倍以上亢進した miRNA は 172 種類あった。そのうち 14 種類の miRNA に関して特異的 primer を設計し real-time PCR による再検証を行った結果、8 種類の miRNA が Oligo Chip の結果と同様、AGEs による有意な発現上昇を示した。

3. 謝辞

研究の遂行にあたり、本学先端機器分析センターの先生方にご協力をいただいたことに感謝いたします。また本研究の一部は JSPS 科研費 (21K05432) 及び 2020 年度静岡理科大学学内提案型研究課題の助成を受けたものです。

4. 利用機器

マルチ検出モードプレートリーダー、real-time PCR、紫外可視分光光度計、食品機能評価室、食品安全評価室

巨大なシェル CdSe/CdS 量子ドット及びゲル中での Ag₂S 量子ドットの合成

佃 諭志 静岡理科大学 理工学部 物質生命科学科 准教授

1. 概要

量子ドットは、量子サイズ効果により発光波長を任意に制御できることから、ディスプレイ用の蛍光体等に利用されている。本研究では、ワンバッチ法で合成した巨大シェルを有する CdSe/CdS 量子ドットとポリマーゲル中でその場合成した Ag₂S 量子ドットの結晶層の同定と組成評価に本分析センターの装置 (XRD、ICP-AES) を利用した。

2. 「巨大なシェル CdSe/CdS 量子ドットの合成」

原料溶液中の Se と S のモル比を 1:1, 1:10, 1:30 とし、反応時間 5s で合成した結果、CdSe 量子ドットが生成した (図 1(a))。Cd 原料に対する Se 原料の反応性が、S 原料の反応性より極めて高いため、優先的に CdSe が析出したためである。反応時間を 1h に延ばした場合、XRD パターンは CdS の回折線とほぼ一致した。ICP-AES による量子ドットの元素分析の結果、1:10,1:30 の条件では S が検出された。このことから CdSe が優先的に析出したあと、その周りに遅れて CdS が析出することで、CdSe/CdS コアシェル量子ドットが合成されることを明らかとした。

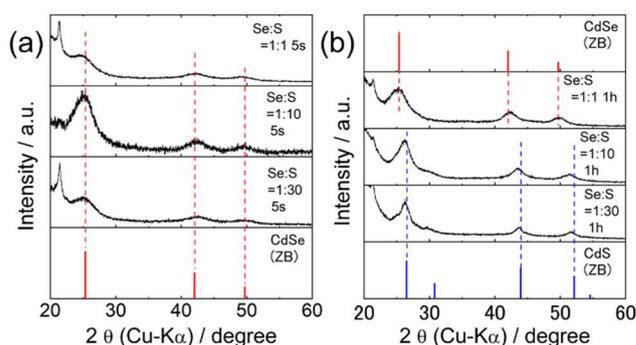


図 1 各 Se:S モル比で反応時間(a) 5 s と(b) 1 h で合成した量子ドットの XRD パターン

3. 「ポリマーゲル中での Ag₂S 量子ドットのその場合成」

ポリジアリルジメチルアンモニウムクロリド(DDAC)ゲル中で Ag₂S 量子ドットの合成を試みたが、DDAC の塩化物イオンと銀イオンが反応し AgCl が析出した。アンモニアを加えた条件で合成すると AgCl の生成が抑制され、図 2 で示すように、Ag₂S が生成することが確認された。また、この Ag₂S 量子ドット内包 DDAC ゲルからの近赤外発光が観察された。

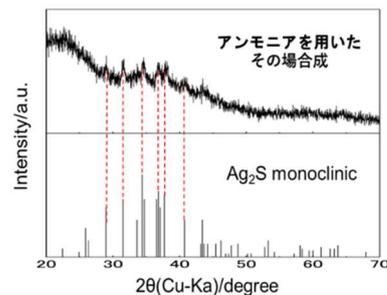


図 2 DDAC ゲル中の Ag₂S 量子ドットの XRD パターン

4. 謝辞

本研究の一部は、JSPS 科研費(課題番号 23K04896)により行われました。

5. 利用機器

XRD、ICP-AES

6. 令和5年度研究業績

(学会発表)

- (1) 望月 淳史、佃 諭志「ワンバッチ法による巨大シェル CdSe/CdS 量子ドットの合成と光学特性」日本セラミックス協会 2024 年年会
- (2) 谷口 柊斗、佃 諭志「ポリ(ジアリルジメチルアンモニウムクロリド)ゲル中での CdS 及び Ag₂S 量子ドットのその場合成」日本セラミックス協会 2024 年年会

有機分子性薄膜における電荷キャリア・励起子素過程の解明

脇川 祐介 静岡理科大学 理工学部 物質生命科学科 講師

1. 概要

カーボンニュートラルの実現が求められている中で、光エネルギーと電力を変換する有機半導体は低環境負荷材料として注目されている。有機半導体を用いた光電変換デバイスの開発における中核的な課題の一つは、エネルギー変換効率の向上である。高効率デバイスの開発には、有機薄膜内部で生じる電荷キャリアや励起子の生成・消失過程を明らかにすることが必要不可欠である。我々は、電荷キャリア再結合やシングレットフィッションなどの素過程 (図 1) の解明を目的に、有機半導体材料やそのデバイスの光伝導・発光に対する磁場効果測定や電子スピン共鳴 (ESR) を用いた研究を行ってきた。

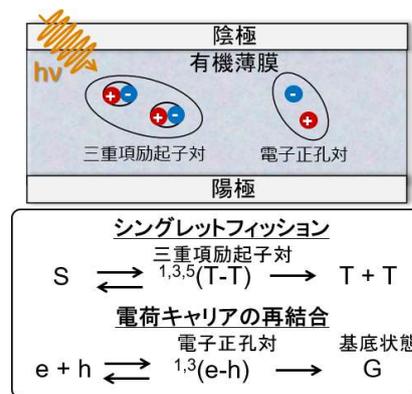


図1 有機素子で形成する電荷キャリア・励起子対と素子性能を左右する反応過程

2. 「有機半導体における磁気コンパス効果の解明に向けた測定装置の開発」

近年、有機半導体高分子の非晶質薄膜を用いた発光ダイオード素子において、電気伝導度が地磁気程度の微弱磁場の方向に依存することが明らかとなった。この磁気コンパス効果は、e-h 対を介したスピン選択的な電荷キャリア再結合に由来すると示され、その支配因子は、e-h 対のスピン混合の異方性をもたらす nm 領域での有機半導体高分子の配向性であると示唆された。本研究では、有機半導体素子の磁気コンパス効果の解明を目指し、光電流に対する磁気コンパス効果の測定装置の開発と、配向性の高い poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) (P3HT) 薄膜を用いた試料素子における磁気コンパス効果のテスト測定を行った。

図 2 に、本研究で開発した磁気コンパス効果の測定装置の概略図を示す。電極間 5 μm の酸化インジウムスズ (ITO) 製くし型電極付き石英基板上に P3HT 薄膜をスピコート法で製膜し、試料素子とした。試料素子は、Ar 雰囲気グローブボックス内で接着剤による封止と内径 4 mm の ESR 試料管への封入を行い、外部磁場 (B) 印可用の 2 次元ヘルムホルツコイルの中央に設置した。電圧 20 V を試料素子に印可し、500 Hz で変調した波長 430 nm の LED を照射したときに回路に流れる光電流 (I) の変調成分を、電流電圧変換アンプで増幅後、ロックインアンプで位相検波した。2 次元ヘルムホルツコイルを用いて、一定強度の外部磁場を試料素子の任意方向に印可し、光電流に対する磁場効果 (MFE = I(B) / I(0) - 1) の磁場方向依存性を測定した。開発した装置は、LabVIEW を用いた自作プログラムで自動制御した。なお、磁場強度は、光電流検出磁気共鳴法を用いて校正した。

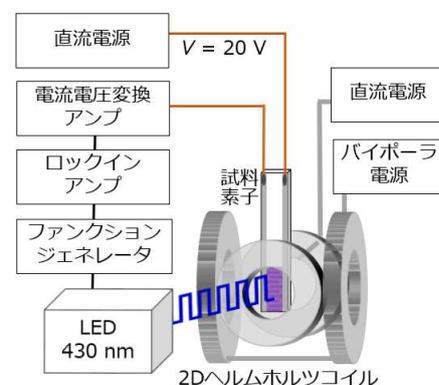


図2 光電流に対する磁気コンパス効果の測定装置の概略図

図3は、光電流に対するMFEの外部磁場強度依存性である。外部磁場は、試料素子の面外方向に印可した。光電流は、地磁気程度 ($B \sim 0.5$ mT) で減少し、磁場強度の増加とともに増加に転じた。これらの特徴から、観測されたMFEは、スピン選択的な電荷キャリア再結合に由来すると考えられる。外部磁場印可に伴う光電流の増加率が大きい $B = 5$ mTにおいて、MFEの外部磁場方向依存性を測定した(図4)。磁場印可方向が試料素子の面内方向 ($\alpha = 0$ deg.) から面外方向 ($\alpha = 90$ deg.) に変化すると、MFEが増加した。 $\alpha = 0$ deg. から 90 deg. に伴うMFEの増加率は2.7%となり、先行研究の非晶質膜に比較して大きくなったから、磁気コンパス効果への分子配向性の関与が示唆される。観測された磁気コンパス効果は、双極子-双極子相互作用の寄与を示す $\cos^2\alpha$ で再現することができた。e-h 対の電子スピン間もしくは電子スピンと核スピン間の双極子-双極子相互作用が、e-h 対におけるスピン混合の異方性を誘起し、その大きさは分子配向性に依存すると考えられる。

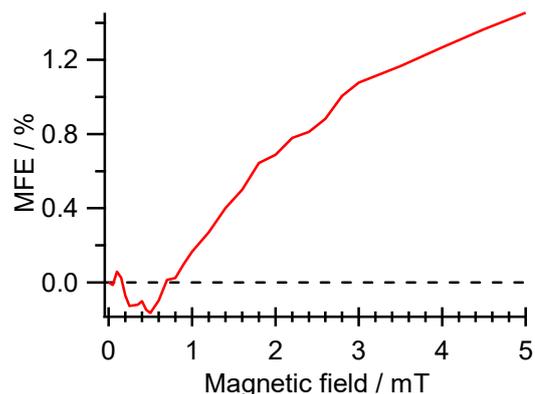
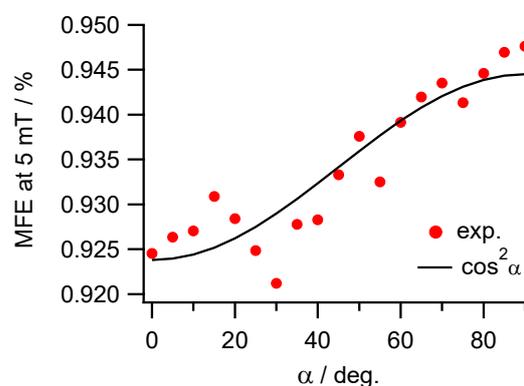


図3 MFE の外部磁場強度依存性

図4 $B = 5$ mT のMFE の外部磁場方向依存性。 α は磁場方向と試料素子面外方向のなす角を表す。

3. 利用機器

SEM、XRD、ESR

4. 令和5年度研究業績

(原著論文)

- (1) Y. Wakikawa, and T. Ikoma, "Radio-wave Effect on Singlet Fission in Polycrystalline Tetracene near Zero Magnetic Field." *J. Phys. Chem. Lett.* 14, 3907-3911 (2023).

(学会発表)

- (1) ○脇川祐介、生駒忠昭. "テトラセン多結晶粉末のシングレットフィッションに対するラジオ波効果" 第62回電子スピンサイエンス学会年会

(その他著書)

- (1) 脇川祐介. "有機光電変換デバイスの電荷再結合およびシングレットフィッションに対するラジオ波効果" *電子スピンサイエンス*, 41, 101-106 (2023).

3-アミノキノリン誘導体の構造と発光挙動

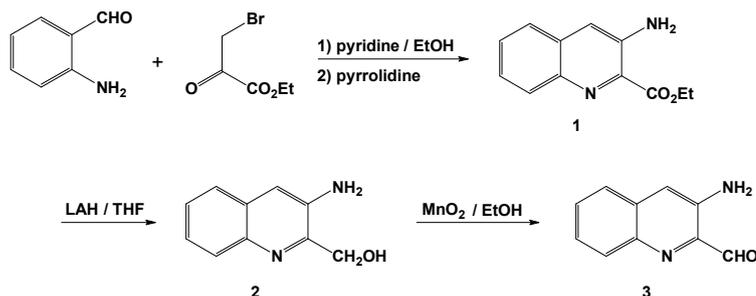
小泉 武昭 静岡理科大学 総合技術研究所 研究員

1. 概要

アミノ基が置換したキノリン誘導体は、 π 拡張型含窒素芳香環化合物の合成におけるビルディングブロックとして有用である。さらに、置換基の種類により蛍光発光挙動が変化することが知られており、2-位にアミノ基、5-位に他の置換基を導入したキノリン誘導体の発光挙動などが報告されている。その一方で、3-位にアミノ基を有するキノリン誘導体は、ビルディングブロックとしての利用は幾つか見受けられるものの、発光挙動に関する研究は未だ限られている。本研究では、機能性金属錯体の配位子として用いられるベンゾ-1,5-ナフチリジン誘導体を合成する過程で得られた、3-位にアミノ基を有するキノリン誘導体に着目し、結晶構造および分光学的性質について検討した。

2. 3-アミノキノリン誘導体の合成と分光学的性質

3-アミノキノリン誘導体 **1-3** は、Scheme 1 に従い合成した。同定には NMR スペクトルを用いた。**1** は黄色結晶として得られたため、X 線結晶構造解析を行った。その結果、キノリン骨格・アミノ基およびエステル基が共平面を形成し、分子全体として平らな構造をとっていることが明らかになった (Figure 1)。**1-3** の MeOH 中における紫外可視吸収スペクトルを Figure 2 に示す。**1** の極大吸収波長は $\lambda_{\max} = 409$ nm に観測され、**2** および **3** ($\lambda_{\max} = 347$ および 350 nm) よりも長波長側に現れた。この結果は、X 線結晶構造解析で示された分子構造の平面性を反映していると考えられる。



Scheme 1. Synthetic route of **1**, **2** and **3**.

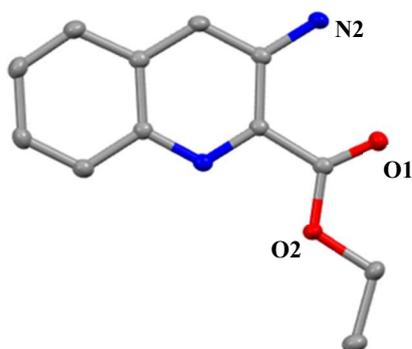


Figure 1. Molecular structure of **1**.

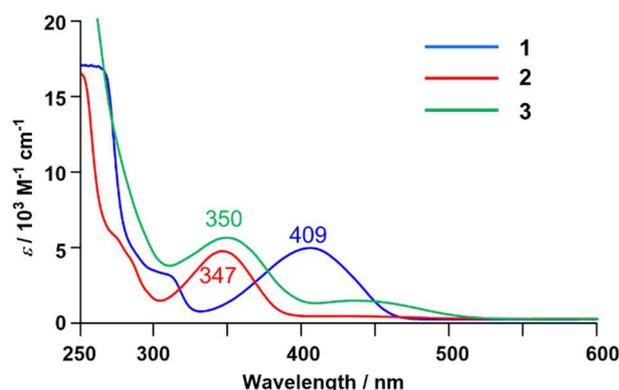
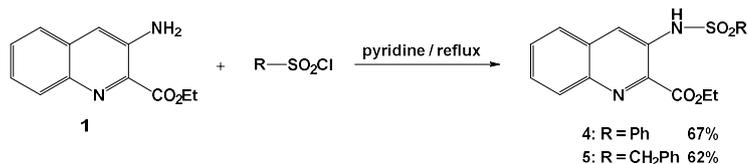


Figure 2. UV-vis spectra of **1**, **2** and **3** in MeOH.

3. スルホンアミドの合成、構造と分光学的性質

スルホンアミド類は、チオール蛍光プローブとなることが知られていることから、**1** のスルホンアミド化について検討した。**1** に対して R-SO₃Cl (R = Ph, CH₂Ph) をピリジン中で作用させることにより、

相当するスルホンアミド **4** および **5** を合成した (Scheme 2)。**4** および **5** の MeOH 中における紫外可視吸収スペクトルを Figure 3



Scheme 2. Synthetic route of **4** and **5**.

に示す。極大吸収波長が $\lambda_{\max} = 354$ nm (**4**) および 360 nm (**5**) に観測され、**1** よりも短波長シフトしていたことから、スルホンアミド化により π 共役系の拡がりが増加したと考えられる。

4. 発光特性

蛍光量子収率測定装置を用い、**1-5** の蛍光スペクトルおよび量子収率の測定を行った。固体状態および MeOH 中における発光スペクトル・量子収率 (Φ) を Figure 3 に示す。**1** は固体状態・溶液中ともに発光を示したのに対し、**2** および **3** は溶液中でのみ発光が見られた。一方、スルホンアミド **4** および **5** では、アミン **1-3** とは異なる傾向が見られた。**4** は固体状態・溶液中ともに発光しなかったのに対し、**5** は固体状態で発光するが溶液中では発光しない AIE (Aggregation Induced Emission, 凝集誘起発光) を示すことが明らかになった。**5** が

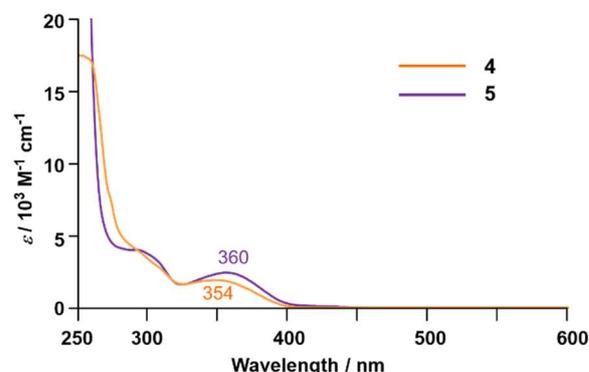


Figure 2. UV-vis spectra of **4** and **5** in MeOH.

AIE 特性を示す理由としては、**5** のキノリンユニットとベンジル基が分子内 π - π 相互作用を形成することで、分子間相互作用による消光を妨げていることが考えられる。

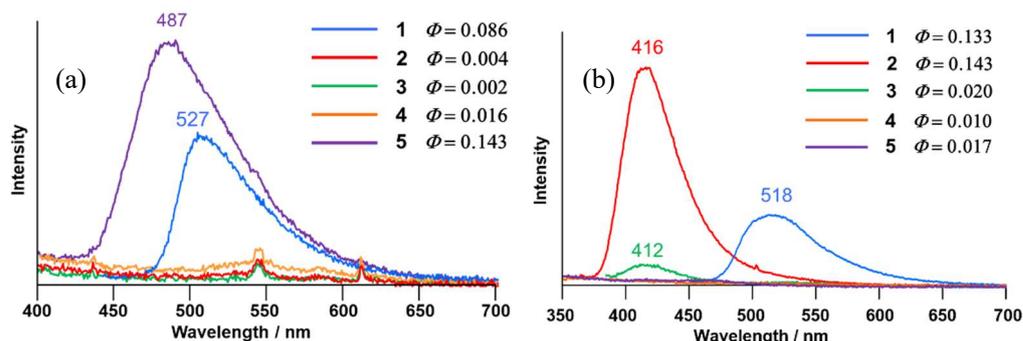


Figure 3. PL spectra of **1-5** in (a) solid state and (b) in MeOH.

5. 謝辞

本研究の一部は科学研究費基盤研究 C (課題番号: 21K05097) の助成を受け実施しました。X 線結晶構造解析でお世話になりました産業技術総合研究所 触媒化学融合研究センター 崔準哲総括研究主幹、同 竹内勝彦主任研究員、および発光スペクトル測定でお世話になりました名古屋市工業研究所 材料技術部 林英樹主任研究員に感謝申し上げます。

6. 利用機器

NMR、UV-vis、PL 絶対発光量子収率測定装置

7. 令和5年度研究業績

(学会発表)

- (1) 小泉 武昭, "1,8-ナフチリジンを架橋配位子とした二核 Rh(II)-Rh(II)錯体の構造と性質", 錯体化学会第 73 回討論会 (2023 年 9 月).
- (2) 小泉 武昭・菅澤 直裕・林 英樹・竹内 勝彦・崔 準哲, "3-アミノキノリン誘導体の構造と分光学的性質", 第 54 回中部化学関係学協会連合討論会 (2023 年 11 月).

ビス(インドロキノキサリン)化合物の合成と特性評価

林 英樹 名古屋市工業研究所 材料技術部

小泉 武昭 静岡理科大学先端機器分析センター

1. 概要

2 個のインドロキノキサリンを直接あるいはアリーレン (Ar) ユニットを介して連結した種々のインドロキノキサリン二量体 (**IQ2-Boc**) の合成を行い、それらの化合物の特性評価を行った (図 1 および表 1)。導入した Ar により、分光特性が大きく変化した。**IQ2-Boc** の TG-MS 測定を行ったところ、200 °C 付近での熱分解が観測され、残存質量と生成ガスの分析を行った結果、-Boc 基の熱による脱離であることが確認された。

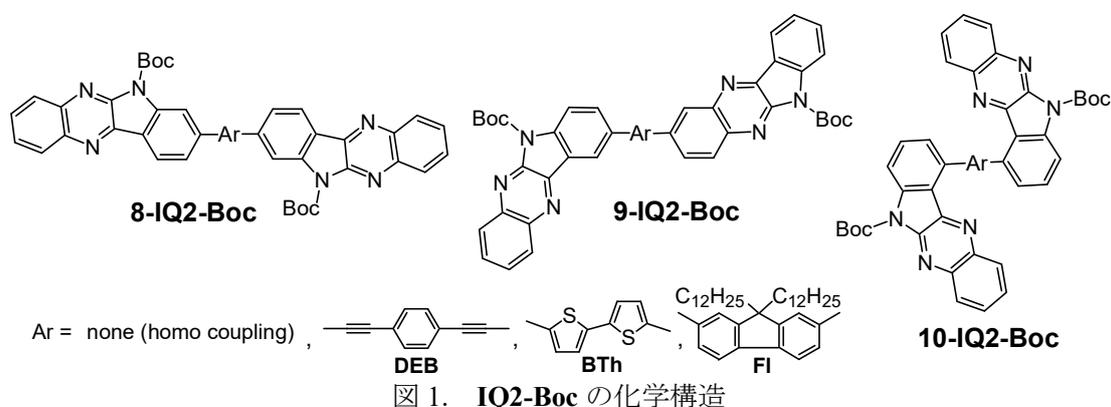


図 1. **IQ2-Boc** の化学構造

表 1. 合成した **IQ2-Boc** とその分光特性

Prepared compound	Ar ^a	UV λ_{\max} / nm ^b	PL λ_{\max} / nm ^{b,c}
8-IQ2A-Boc	-	390, 291, 277	418, 440 (0.376)
9-IQ2A-Boc	-	354, 271	484 (0.083)
10-IQ2A-Boc	-	342, 268	445 (0.017)
8-IQ2B-Boc	DEB	397, 273	431 (0.533)
9-IQ2B-Boc	DEB	360, 269	481 (0.084)
10-IQ2B-Boc	DEB	414, 334, 316	438 (0.363)
8-IQ2C-Boc	BTh	447	517 (0.413)
9-IQ2C-Boc	BTh	369, 255	550 (0.011)
10-IQ2C-Boc	BTh	449, 341	545 (0.304)
8-IQ2D-Boc	FI	395, 267	461 (0.820)
9-IQ2D-Boc	FI	359, 271	412, 506 (0.079)
10-IQ2D-Boc	FI	390, 335, 266	483 (0.087)

^a 図 1 を参照のこと ^b 10 mM CHCl₃ 溶液 ^c カッコ内の数字は蛍光量子収率

2. **IQ2-Boc** の分光特性の評価

IQ2-Boc の分光特性を表 1 に示す。吸収特性は、結合位置および導入した Ar によって大きく変化した。**8-IQ2A-Boc** については、 π 共役の広がりにより、他のホモカップリング化合物 (**9-IQ2A-Boc**、**10-IQ2A-Boc**) よりも吸収極大波長 (λ_{\max}) が長波長側にシフトした。**10-IQ2A-Boc** については、 π 共役が広がる系であるものの、 λ_{\max} は短波長シフトした。これは、インドロキノキサリン環同士の立体障害により、 π 共役の広がりが阻害されたためであると考えられる。このことは、Ar の導入により **8-IQ2-Boc** と同等の λ_{\max} 値を示したことから示唆された。これに対し、**9-IQ2-Boc** では、 π 共役が広がらない結合のため、他の化合物よりも λ_{\max} が短波長側に観測された。

蛍光特性も結合位置および導入した Ar によって大きく変化した。**8-IQ2-Boc** は高い蛍光量子収率($\Phi=0.376-0.820$)を示したのに対し、**9-IQ2-Boc** はより低い値 ($\Phi=0.011-0.084$)を示した。**10-IQ2-Boc** については、Ar によって Φ 値が大きく変化することが明らかになった。

3. IQ2-Boc の熱特性の評価

IQ2-Boc の TG-MS 測定を行った。図 2 に **8-IQ2A-Boc** の測定結果を示す。図 2(a)に示した通り、200 °C 付近から重量減少が観測された。180~240 °Cの範囲における分解ガスの平均マスペクトルを図 2(b)上段に示す。これは、イソブテン (図 2(b)中段) および二酸化炭素 (図 2(b)下段) のマスペクトルを合わせたものに相当しており、この重量減少は-Boc の脱離によるものと示唆された。250 °Cにおける残存質量は、2 個の Boc 基が脱離した場合の計算値と良い一致を示した (図 2(a))。そこで、**IQ2-Boc** を 200 °C で加熱した前後での IR スペクトルの比較を行ったところ、カルボニル基に基づく吸収 ($\nu(\text{C}=\text{O}) = 1719 \text{ cm}^{-1}$) の消失が見られた (図 2(c)) ことから、加熱による-Boc 基の脱離が確認され、TG-MS 測定の結果と合致した。

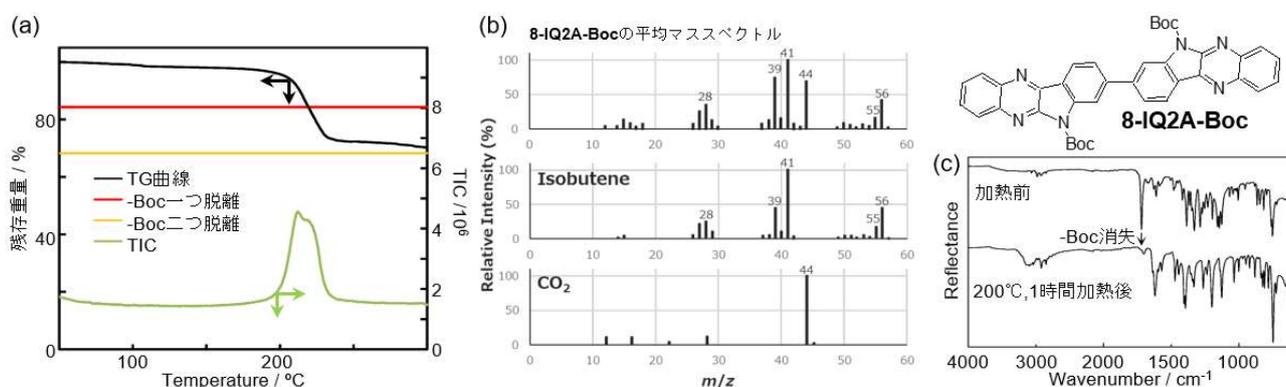


図 2. (a) **8-IQ2A-Boc** の TG 曲線 (b) **8-IQ2A-Boc** の熱分解生成物、イソブテン、二酸化炭素のマスペクトル (c) 200 °C、1 時間加熱前後での IR スペクトルの変化

4. 謝辞

熱分析にご協力いただいた、名古屋市工業研究所 小田三都郎博士ならびに静岡理科大学 先端機器分析センター 菅澤直裕博士に感謝いたします。

5. 利用機器 (先端機器分析センターで利用した機器を記す)

PL 絶対発光量子収率測定装置、TG-MS

6. 令和5年度研究業績

(原著論文)

- (5) H. Hayashi, M. Oda, T.-a. Koizumi, (2023) "Preparation, Electrochemical Behavior, and Reactivity of Bis(*N*-Boc type Indroquinoline) Derivatives." *ChemistrySelect* 8, e202302569.

(外部発表)

- (3) 林英樹, "n-型半導体特性を有する架橋ジアリールアミン化合物の合成と性質" 東海化学工業会 見学会・講演会 (2023年10月13日).
- (4) 林英樹, 小田三都郎, 小泉武昭, "主鎖にインドロキノキサリンを持つポリマーの合成と性質" 日本化学会 104 春季年会 (2024年3月20日).

2. 修士論文研究報告

1. ゼオライトにおけるエンジン排気 CO₂の吸着・脱離特性
 システム工学専攻 田中 金太
 指導教員 野内 忠則
2. 中空球状酸化チタンの特異光物性発現モデルの提案と、その物性を利用した光応答電極の特性評価
 システム工学専攻 若槻 直弥
 指導教員 東城 友都
3. 微生物電池の炭素繊維電極表面への有機分子修飾と定電流間欠滴定法を用いた出力特性評価
 システム工学専攻 石橋 大覚
 指導教員 東城 友都
4. 有機化合物の効率的ハロゲン化反応の開発とその応用
 材料科学専攻 北嶋 淳人
 指導教員 桐原 正之
5. 汎用有機合成試薬の効率的環境調和型調整法の開発
 材料科学専攻 高村 侑矢
 指導教員 桐原 正之
6. β -グリコールおよび β -ジケトンと次亜塩素酸ナトリウム 5水和物との反応
 材料科学専攻 田中 匠
 指導教員 桐原 正之
7. 小員環構造を有する有機フッ素化合物の合成と反応
 材料科学専攻 渡邊 真衣
 指導教員 桐原 正之
8. 紅藻ヒメソゾ由来の新規含臭素ジテルペンの構造とムラサキガイ着生阻害活性
 材料科学専攻 深田 峻介
 指導教員 鎌田 昂

9. ZnS 導入フォージサイトの光照射下での吸着挙動
- | | | |
|--|--------|-------|
| | 材料科学専攻 | 馬場 早穂 |
| | 指導教員 | 山崎 誠志 |
10. イオン性界面活性剤の超音波分解の速度論解析
- | | | |
|--|--------|-------|
| | 材料科学専攻 | 石田 優香 |
| | 指導教員 | 南齋 勉 |
11. PVA ハイドロゲルを用いた単一雨滴中の硝酸塩定量法の開発
- | | | |
|--|--------|-------|
| | 材料科学専攻 | 表田 健臣 |
| | 指導教員 | 南齋 勉 |
12. 水/イオン液体/ガラス三相系の界面化学特性に及ぼす水相添加溶質の影響
- | | | |
|--|--------|-------|
| | 材料科学専攻 | 白井 将登 |
| | 指導教員 | 南齋 勉 |
13. 有機溶媒中の超音波反応場におけるソノルミネッセンス強度とキャビティ温度に対する生成ラジカルの影響
- | | | |
|--|--------|-------|
| | 材料科学専攻 | 増田 勇介 |
| | 指導教員 | 南齋 勉 |

ゼオライトにおけるエンジン排気 CO₂ の吸着・脱離特性[†]

CO₂ adsorption and desorption from combustion engine exhaust in zeolite

田中 金太[§]

Kinta TANAKA

1. 緒論

近年、地球温暖化対策の一つとして脱炭素化が行われている。内燃機関の脱炭素化を進める一つの方法として排出される CO₂ の回収がある。CO₂ を回収することで大気中の CO₂ 放出量低減へつながる。また、カーボンリサイクル¹⁾の一環として回収した CO₂ を燃料の合成に利用し、その合成された燃料によって内燃機関を動かすこともできる。この技術により、地球温暖化対策と化石燃料の枯渇対策を同時に実行できる。

本研究ではゼオライトを用いた CO₂ 分離・回収装置によりエンジン排気中の CO₂ をゼオライトへ吸着・脱離させることでその特性を明らかにすることを目的とする。

2. 実験装置および実験方法

2.1 吸着特性を調べる実験

今回の実験には吸着剤として細孔径が最も大きいゼオライト 13X を使用した。

実験装置を図 1 に示す。実験装置はガス導入部、CO₂ 吸着部、CO₂ 回収部、ガス分析部からなる。ガス導入部は、エアコンプレッサ、CO₂ ボンベ、実験用エンジン（本田技研工業製、GX25）で構成され、エンジン排気のほかに任意の CO₂ 濃度、流量のガスを混合し実験を行うことができる。CO₂ 吸着部はゼオライトが詰められたカラムと脱離時に用いるリボンヒータからなる。カラムは全長が同じ容積の異なるカラムに付け替えて実験を行うことができる。また、カラムには等間隔でそれぞれ同じ位置に熱電対を取り付けた。ガス分析部は自動車排ガス測定器（堀場製作所製 MEXA-584L）により排気成分を計測している。

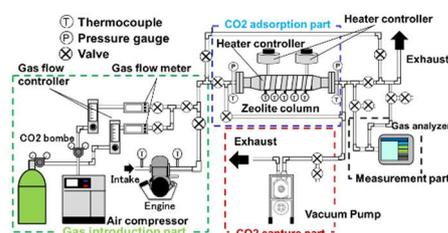


図 1 実験装置図

吸着実験ではガス導入部より、吸着させたい任意のガスを導入し CO₂ の吸着を行った。実験に用いた混合ガス濃度はエンジン排気に合わせ 9% とし、カラムサイズを変化させた。表 1 は混合ガスを用いた実験の条件を、表 2 はエンジンの運転状態を示している。

表 1 混合ガスの実験条件

カラムサイズ	3.25 [L]	1.62 [L]	0.803 [L]	0.406 [L]
CO ₂ 濃度	9 [%]			
ガス流量	15 [L/min]			

表 2 エンジンの運転状態

項目	単位	数値
エンジン回転速度	rpm	4000±150
負荷状態	-	無負荷
LAMBDA	-	0.77
吸入空気量	L/min	14.5
排気流量	L/min	15.0
CO 濃度	%	8.50
CO ₂ 濃度	%	9.00
HC 濃度	ppm	1000

2.2 脱着特性を調べる実験

この実験はエンジンの排気を吸着させたゼオライト、H₂O 飽和吸着させたゼオライト、CO₂ 飽和吸着させたゼオライトを使用して行った。試料を 150℃、250℃、450℃ の基準温度まで加熱・真空引きを行ったのち、15 min、30 min、45 min、60 min 間の保温・真空引きを行う前処理にかけた。前処理にかけられた試料を TG-MS 分析（リガク製 TG-DTA8122、島津製作所製 GC-2010、島津製作所製 GCMS-QP2010）にかけることで脱着特性を調べた。TG-MS 分析では試料を 10℃/min で 500℃ まで加熱し、500℃ でゼオライトが十分に再生された状態に等しいと仮定した。

3. 実験結果および考察

3.1 吸着特性について

図 2 はエンジン排気を吸着させたゼオライトについてカラム内での充填位置（上流、中流、下流）ごとに TG-MS 分析をした結果である。今回の実験ではエンジン排気吸着試料のほかに H₂O 飽和吸着試料、CO₂ 飽和吸着試料の分析を行ったところ前者の分析結果では m/z=18 が、後者では m/z=44 の数値が上昇した。このことから H₂O については m/z=18、CO₂ については m/z=44 と特定した。

[†] 2023 年度修士論文概要

[§] 静岡理科大学 大学院理工学研究科 システム工学専攻

図2左側の結果から、 $m/z=18$ について H_2O 飽和吸着、カラム上流、中流、下流の順に高いことがわかる。図2右側の結果から、 $m/z=44$ について CO_2 飽和吸着、カラム下流、中流、上流の順に高いことがわかる。これらのことからエンジン排気を導入した場合、カラム上流部には H_2O が、カラム下流部には CO_2 が多く吸着されることが分かった。このことを模式的に表したものを図3に示す。図3は左から右へ行くにつれて吸着時間が経過した際のカラム内での吸着帯の移動について示している。吸着初期段階においてカラム入口においては H_2O 、 CO_2 の吸着帯が出来上がる。その後それぞれの吸着帯がカラム下流へ向かって移動する。その際、 H_2O 、 CO_2 の吸着力の差から吸着帯の移動速度に差が生まれると考えられる。このことにより、 CO_2 よりも吸着力の強い H_2O がカラム上流部に、 CO_2 はカラム下流に主に吸着したと考えられる。

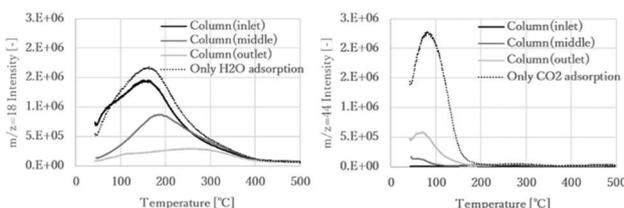


図2 エンジン排気成分吸着ゼオライトのTG-MS分析結果

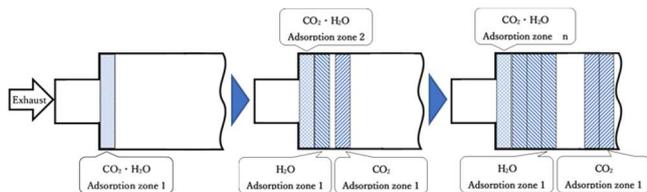


図3 カラム内における吸着帯の移動モデル

3.2 脱着特性

図4はエンジン排気吸着試料に対して150℃、250℃、450℃で15minの前処理を行ったものと、未処理のものをTG-MS分析にかけた結果である。図3中の残留量は分析前の試料重量と分析後の試料重量を比較した際に分析前の時点で試料に残っているものの重量割合を分析前の試料重量を基準として求めたものである。結果から、前処理を行っていない試料には試料重量の約18%分吸着されていた物質があったことがわかる。また、未処理の試料と前処理済みの試料を比べた場合、前処理によってゼオライトが吸着していた物質が脱着されたことも確認できる。

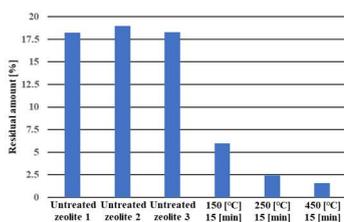


図3 前処理がゼオライトの再生に及ぼす影響

未処理ゼオライト2を基準とした場合、150℃の前処理では68.5%、250℃の前処理では87.2%、450℃の前処理では91.7%残留量が減少した。この結果から、250 [°C]

の前処理でも十分にゼオライトの再生を行うことができることが分かった。

3.3 カラムサイズによる影響

図4は CO_2 濃度9%、総ガス流量15 L/minの混合ガスをカラムA~Dへ導入した際の実験結果である。図4左側は実験中のカラム入口、出口それぞれの CO_2 濃度の変化を示しており、このグラフ中の曲線のことを破過曲線と呼ぶ。カラムD、C、Bの順にカラム出口での CO_2 濃度が上昇するまでの時間が長くなっていることがわかる。一方、カラムA出口での CO_2 濃度はカラムBよりも先に上昇している。このことから、カラムAの方がカラムBと比べて早くにゼオライトに吸着されなかった CO_2 が検出されていることがわかる。今回の実験では装置製作の制約上カラムは全長を統一し内径や形状で容積を変化させた。よって今回実験に使用したカラムAの形状ではカラム内のガスの流れが一様ではなくなり、均一な吸着帯ではなくなっていたのではないかと考えられる。図4右側は今回の実験での比吸着量を空間速度で整理したものである。空間速度の低いものから順にカラムA、B、C、Dである。この図からカラムBの比吸着量が最も多いことがわかる。以上を踏まえると今回行った実験においてはカラムBの性能が最も高いといえる。また、適用させる規模に応じてカラム径などの形状を適切に変更することで小型エンジンから発電に用いられる大排気量の内燃機関まで対応することが可能であると考えられる。

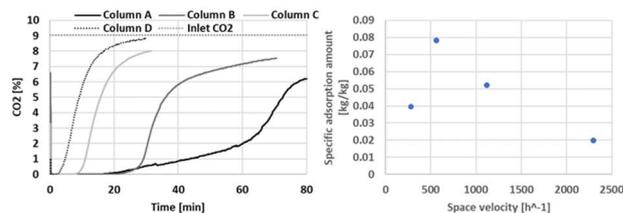


図4 カラムサイズがゼオライトの CO_2 吸着特性に及ぼす影響

4. 結論

- 1) エンジン排気を吸着させた場合、カラム上流部に H_2O が、カラム下流部に CO_2 が多く吸着されることが分かった。
- 2) エンジン排気を吸着させた場合、250℃の前処理によって吸着物の大半を脱離させることができると分かった。
- 3) 今回の実験における最適なカラムはカラムBであった。また、使用する規模に応じて適切なカラム形状にする必要があることが分かった。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、野内准教授ならびに山崎教授、静岡理科大学工作センター、静岡理科大学先端機器分析センター並びに様々な方々に御礼申し上げます。

文献

- 1) 一般財団法人 エネルギー総合工学研究所 編著，“図解でわかるカーボンリサイクル”，技術評論社，2021，55

中空球状酸化チタンの特異光物性発現モデルの提案と、

その物性を利用した光応答電極の特性評価 †

Proposal of a Model for Expressing Unique Photophysical Properties of Hollow Spherical Titanium Oxide and
Their Evaluation of Characteristics of Photo-responsive Electrodes Using the Photophysical Properties

若槻 直弥 §

Naoya WAKATSUKI

1. はじめに

エネルギー自給率が13%程度と、諸外国からのエネルギー供給に頼っているわが国では、昨今の社会情勢や自然災害、環境問題によってエネルギー供給のあり方が大きな問題となっている。しかし、再生可能エネルギーによるエネルギー供給は年々増加傾向にあるが15%程度と依然低いままである。再生可能エネルギーには、太陽光、風力、水力、地熱等のエネルギーがあり、本研究では、その中でも主要なエネルギーとなりつつある太陽光エネルギーに着目した。

太陽光エネルギーを用いる発電には太陽電池が知られており、これまで多くの研究がなされている。近年では従来のSi系太陽電池と比較して、フレキシブル性や作製の容易性を改善した、ペロブスカイト太陽電池の研究が盛んに行われている。しかしながら、ペロブスカイト太陽電池の構成元素に鉛ハライドといった人体、環境へ悪影響のある材料が用いられており、それらの問題を解消した新しいデバイスが必要である。また、太陽電池は「電池」という名称がついているが蓄電機能は持ち合わせておらず別途必要である。そのため、Figure 1(a)のように多段階のエネルギー変換プロセスを踏む必要があり、エネルギーロスの要因となっている。



Figure 1 エネルギー変換プロセス

(a)従来の太陽電池, (b)提案した光蓄電池

本研究で提案した光蓄電池は充電と蓄電を同時に行うことでFigure 1(b)のように直接エネルギー変換を行う。この実現には発電・蓄電機能を併せ持つ材料が必要不可欠である。そこで本研究では、光触媒活性があり、蓄電池の電

極材料としても用いることのできる機能性材料として、酸化チタンに着目した。光蓄電池の発電・蓄電概要をFigure 2に示す。光照射(光エネルギー)によって励起された電子によってLi⁺イオンがトラップ(化学エネルギー)されて充電される。

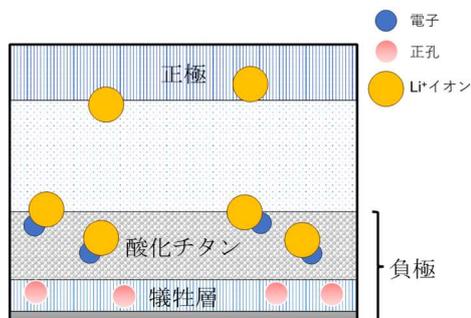


Figure 2 光蓄電池の発電・蓄電概要

現在までに、コア材に炭酸カルシウムを用いた中空球状酸化チタンの電極評価を行っている既往研究はあるが、その光学特性を評価した事例はまだない。そのため、種々結晶構造を取り得る酸化チタンの光学特性を評価することで、光蓄電池の電極材料の利用可否を検討することができる。本研究ではコア材に炭酸カルシウムを用いた中空球状酸化チタンがもたらす光学特性の評価とそれを電極に用いた際の光応答性の評価を行った。

2. 多形中空球状酸化チタンの合成とその諸解析

代表的な結晶構造であるアナターゼ型とルチル型、および高いエネルギー容量をもつブロンズ型の合成を行った。チタンアルコキシド(TTIP)を出発源として、エタノール中で炭酸カルシウム(CaCO₃)にTi源を被膜した。次に硝酸水溶液中で攪拌することにより、コア材で用いたCaCO₃を除去し、非晶質チタンを作製した。それを773Kで1時間、または1173Kで48時間の焼成を行うことで、非晶質からアナターゼ型、またはルチル型に相転移させた。ブロンズ型は合成したアナターゼ型を出発源として、炭酸カリウム(K₂CO₃)を混合し、1023Kで48時間の焼成を

† 2023年度修士論文概要

§ 静岡理科大学 大学院理工学研究科 システム工学専攻

行うことで $K_2Ti_4O_9$ を作製した。次に、カリウムをプロトン置換するために硝酸水溶液中で 72 時間の攪拌を行った。プロトン置換後の $H_2Ti_4O_9$ を脱水することにより、目的であるブロンズ型を作製した。

合成した試料の結晶構造の同定、形状の観察、構成元素の同定を粉末 X 線回折 (XRD)、走査型電子顕微鏡 (SEM)、エネルギー分散型 X 線分析 (EDX) を用いて行った。それぞれの光学特性、光触媒反応性を紫外可視分光測定 (UV-Vis.)、フォトルミネッセンス (PL)、光触媒反応測定 (PR) を用いて行った。

3. 合成した多型中空球状酸化チタンの諸解析結果

ルチル型の XRD 結果より、主相(110)面をはじめとした全てのピークが一致したため、目的であるルチル型の合成に成功した。SEM 像観察から、高温焼成によって一部粒子の融解が観察されたものの、概ね球状を保っている事が確認された。EDX 分析結果より、構成元素以外の検出はなく純度の高い試料の合成に成功した。また定量値より、Ti に対する Ca の割合が硝酸水溶液処理によって 2.56 から 0.02 と十分に低減できている事を確認した。

UV-Vis.による光学特性評価では、既知されているルチル型酸化チタンの吸光波長である 413 nm から最大 620 nm と赤外光波長方向へのシフトを確認した。Figure 3 に示す PL と UV-Vis.の関係から、バンド端発光が 2 eV に対応したため、UV-Vis.の結果と相違ないことを確認した。これによって、ルチル型においては特異光物性の発現が示唆された。

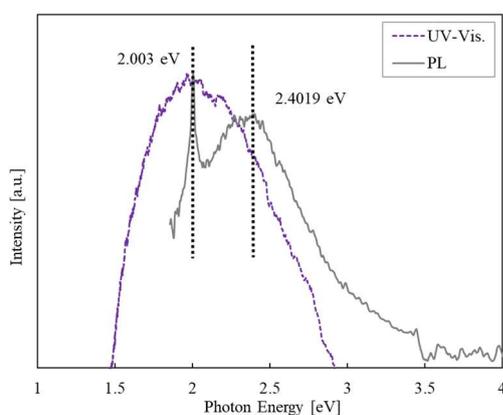


Figure 3 UV-Vis.と PL の関係

4. ルチル型中空球状酸化チタンにおける特異光物性の発現モデル提案

これまでに多くの研究者によって、粒子形状・サイズ、添加物ドーピングによるバンドギャップの操作が行われてきた^{1) 2)}。しかし、1次粒子形状を中空球状に変化させたことによるバンドギャップの操作は報告されていない。このような操作による特異光物性の発現モデルの提案、検討は、光触媒の応用展開にも有用である。

発現条件として、高温、長時間の焼成過程が寄与してい

ると示唆され、2つの発現モデルを提案した。(1) 焼成中に供給される酸素が欠乏すると、酸化チタンの結晶構造中の Ti 価数が下がることで、見かけ上、自由電子が増えるモデル。(2) コア材に用いた Ca の残留物が酸化チタンの結晶構造中に取り込まれ、Ca と Ti が電荷を分担することで、自由電子が増加するモデル。いずれも自由電子のように振る舞うことで、あたかもバンドギャップが狭まったようにみえる。

5. 特異光物性発現モデルの検証

前章で提案した2つのモデルについて、熱重量示差熱分析 (TG-DTA)、ラマン分光、定電流充放電法を用いて検証を行った。焼成雰囲気中の酸素欠乏による影響については、TG-DTA 結果において、大気雰囲気および窒素雰囲気共に TG 曲線に 23%の落ち込みが観測され、通常の電気炉での合成と重量変化に違いは確認されなかった。TG 曲線と DTA 曲線の関係より、773K と 1173K は非晶質からアナターゼ型への結晶化、アナターゼ型からルチル型への相転移、350K は結晶吸着水および結晶水の蒸発・脱水、脱離であることが示唆された。ラマン分光測定結果より大気雰囲気中、窒素雰囲気中共に同じ結合振動モードを示しており、高温・長時間による結晶中の酸素欠損の影響は極めて少ないことが示唆された。

Ca 残留モデルについては、中空球状酸化チタンを塗布した電極を用いた定電流法によって Ca イオンの挿入を行い、カルシウム残留量を増加させた。UV-Vis.結果においてこれまでと同じように、レッドシフトを起こしたことから、高温・長時間焼成によってコア材由来の Ca がわずかに結晶構造内に取り込まれたことで、Ti と電荷分担を起こし、バンドギャップが狭まったことが示唆された。

6. まとめ

ルチル型において発現が示唆された特異光物性の発現モデルの提案と検証を行ったことで、酸化チタンの可視光発電の可能性を見出した。これにより、新しいエネルギー生産・貯蓄方法の促進が期待できる。

謝辞

本研究を遂行するにあたり多くのご指導いただきました。東城友都准教授に感謝申し上げます。また、諸解析につきまして多くのご支援を賜りました。先端機器分析センター職員の皆様にもお礼申し上げます。

文献

- 1) S. Liu; *et al.*, "Synthesis of Calcium Doped TiO₂ Nanomaterials and Their Visible Light Degradation Property", *ICMAEE2014*, 43-47.
- 2) D. L. Liao; *et al.*, "Shape, size and photocatalytic activity control of TiO₂ nanoparticles with surfactants", *J. P. P. Chem.*, **187**, 363-369 (2007).

微生物電池の炭素繊維電極表面への有機分子修飾と

定電流間欠滴定法を用いた出力特性評価

Organic Molecule Modification onto the Surface of Carbon Fiber Electrodes for Microbial Fuel Cells and

Their Output Characterization using the Galvanostatic Intermittent Titration Technique.

石橋 大覚 *

Daikaku ISHIBASHI

1. はじめに

現在、新しい再生可能エネルギーとして微生物電池に注目が集まっている。電気化学反応により発電を行う従来の化学電池に対して、酵素反応により発電を行う微生物（発電菌）電池は、天候や場所に左右されることなく、また有害物質を排出せずに発電を継続できるメリットがある。そして、持続可能な目標(SDGs)に貢献できる新エネルギーであり、災害時など電源の確保が困難な状況下での電力の確保に有効である。しかし、微生物電池の本格的な研究が始まったのは、単一の菌株によって電極への電子伝達系が実験的に確認されてからであり、近年のことである。微生物電池が抱える問題点としては、発電量が少ないことと、性能評価方法が確立されていないことである。微生物電池の作製や出力特性の定性評価などに関する研究報告は多いが、微生物電池の出力特性の定量評価に関する研究報告は、電極の構成材料の種類やその構造、特定微生物の酵素反応の活発化条件などの最適化が進んでいないため、きわめて少ない。

そこで本研究では、微生物電池を実用化させるべく、微生物電池の出力性能の向上とその定量評価方法の確立を目指した。微生物電池の性能向上については、発電菌の活性化と電極材料の構造改質という二方面から実験を進めた。発電菌の反応速度をリチウムイオン電池の性能評価に用いられる定電流間欠滴定法（GITT法）を微生物電池に応用してプロトンの拡散係数を求めることにより微生物電池の性能評価を行った。

2. 実験内容

2.1 発電原理

微生物電池は、堆積泥を正極(Cathode)と負極(Anode)で挟み込む構造となっており、両電極は導線で繋がっている。そして、正極と負極の還元性の差が微生物電池の駆動力であり、負極からの電子の放出(酸化反応)と正極での電子の消費(還元反応)が同時に進行することで発電が行われる¹⁾。微生物電池内の泥から負極への電子受け渡し方法は、電子供与体から電子受容体への酸化による化学的プロセスと、直接電子伝達と呼ばれる電極表面の微生物の嫌気

分解による生物学的プロセスの2つに大別される。両電極での電子授受に至るまでには、電池内の泥における電子生成および電子輸送過程がある。電子生成とは、発電菌が酵素分解するときに電子を放出している状態のことである。負極では、酵素分解時に電子とプロトンを生じ、負極表面では還元反応として電子を受け取る。そして正極では、プロトンと電子を受け取り、水分子へと変換される。この流れが微生物電池における発電原理である(図1)。

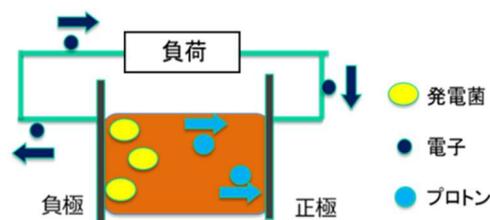


図1 微生物電池の発電原理

2.2 微生物の酵素反応の活性化とその物体観察

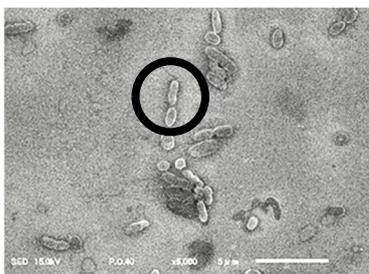
発電菌は有機物(餌)を分解するときに電子を放出するため、餌を微生物電池に添加することで発電量が増加すると考えられる。餌の添加効果を確認するために、袋井市内や学内の池の泥を用いて微生物電池を作製し、酢または砂糖を添加した電池と、何も添加していない電池の3種類を作製した。電圧測定の結果、酢を添加した電池が300 mV台と、他の二つよりも290 mV以上高くなったことより、今回採取した泥には、酢の添加で活性化する発電菌が存在することが分かった。また、発電が確認された電池の土壌を滅菌した結果、電圧がほぼ0Vとなったことから、土壌中に発電菌が存在するといえる。

発電菌を観察するために寒天培養を行い、走査型電子顕微鏡(SEM)で観察を行った。発電を確認した微生物電池の泥水を回収し、遠心分離により砂を取り除いた後、上澄み液をLB寒天培地に滴下して一定温度で1週間の培養を行った。この培養した寒天をお湯に溶かし、シリコン基板上に載せてSEMで微生物の形状を観察した。観察できた発電菌らしき微生物の一例を図2に示す。図2中央に丸印で囲

* 静岡理科大学 大学院理工学研究科 システム工学専攻

った範囲内に「べん毛」らしき紐を持つ微生物が確認できる。この特徴は発電菌の一種であるシュワネラ菌と酷似している。

図2 微生物のSEM像 5000倍



2.3 有機分子修飾

微生物電池内の負極から離れた場所にいる微生物を負極付近に集めて、発電量を増加させるために、酸系の末端基を有する有機分子を負極表面に修飾させた。炭素繊維電極の表面は炭素六角網面を有するため、コロネンのような炭素六角網面に直鎖イミドが結合した有機分子(スクシンイミド)を、ファンデルワールス力で結合させた。このとき、メタノール溶媒にスクシンイミドを溶かし、100°Cに加熱したホットプレート上で負極にスクシンイミドを塗布した。スクシンイミドの mol 濃度は、低濃度と高濃度に分けた。しかし、高濃度(10 mmol/L)ではスクシンイミドが溶解しきらずメタノール中に粉末状で残ってしまったため、5 mmol/L を中間濃度とした。

有機分子の電極への修飾状態を調べるために、電極のラマン分光測定を行った。測定には、何も修飾していない電極と 1 mmol/L のスクシンイミドを塗布した電極の 2 枚を用意した。スクシンイミドには、前述のファンデルワールス力で強く結合するものと、炭素六角網面をもたない直鎖状で物理吸着により弱く結合するものを採用した。ラマン分光測定結果より、電極上の有機分子の存在は、蛍光散乱から確認された。

2.4 負荷特性試験

微生物電池の出力性能評価のために、GITT 法を適用した。測定方法は、微生物電池に 1 分間抵抗(10kΩ, 47kΩ)を繋ぎ(放電)、3 分間抵抗を放す(復帰)ことを 15 回以上繰り返した。この結果から図3のようにプロトン拡散係数の算出に必要な各係数を 10 箇所から抜き出し、平均値を(1)式に入れ、負極上での有機物の分解速度を求めた。そして、この値が大きい電池を発電効率が高いと判断した。微生物の反応速度を求めるために、(1)式の拡散係数を論文から参照した²⁾。なお、 r_0 の値は、リチウムイオン電池の多孔質電極における活物質粒子の半径であるため、本研究では発電菌のサイズを当てはめた。有機分子を修飾した微生物電池のプロトン拡散係数を表1に示す。図3の電圧復帰後の電圧値の変化がリチウムイオン電池の放電曲線と

同じ右肩下りの結果が得られたため、微生物電池でも反応速度を定義できると言える。表1より、性能向上を試みた電極での反応速度が $10^1 \sim 10^2$ 倍増加し、反応が高速化したことから、有機分子の修飾効果を確認できた。しかし、発電性能の劇的向上には至らなかった。この原因としては、負極への有機分子の修飾が均一ではなかったことが考えられる。そのため、完全に有機分子を溶媒に溶かしてから負極へ均一に塗布することなどが改善策と考えられる。

$$D = \frac{r_0^2}{\tau} \left[\frac{2/\sqrt{\pi}}{3 \frac{\Delta E_t}{\Delta E_s} - 2(3-\sqrt{\pi})} \right]^2 \quad (1)$$

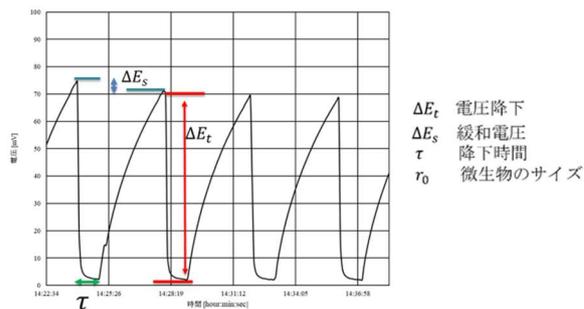


図3 GITT法による出力曲線と拡散方程式の係数算出方法

表1 有機分子濃度とプロトン拡散係数

有機分子の mol 濃度	拡散係数 D [cm^2/s]	
	47kΩ	10kΩ
5mmol/L	4.5593×10^{-15}	5.5342×10^{-16}
10mmol/L	7.1323×10^{-16}	1.6062×10^{-17}
修飾無し	9.8601×10^{-17}	7.7926×10^{-17}

3. 総括

プロトン拡散係数から、出力性能の向上を試みた微生物電池の反応速度を定量的に評価できた。そのため、リチウムイオン電池の活物質のリチウムイオン挿入・脱離の性能評価に用いられる GITT 法は、微生物電池の性能評価においても適用可能であるという知見が得られた。

謝辞

本研究の遂行にあたり、的確な助言と協力をして下さった東城友都准教授に厚くお礼を申し上げます。

文献

- 1) 長津義幸, 太刀内鉦平, TOUCH NARONG, 日比野忠史, "有機泥を燃料とする微生物燃料電池の性能向上要因の解明", 土木学会論文集 B2 (海岸工学), Vol. 70, No.2, 2014, pp. 1066-1070
- 2) 達川 英治, 主任指導教員 田村 和弘 教授, "リチウムイオン電池電極材料の電気化学測定と充放電シミュレーション", 金沢大学大学院 自然科学研究科 物質科学専攻, 2015 年 1 月 9 日

有機化合物の効率的ハロゲン化反応の開発とその応用*

Development of efficient halogenation reactions of organic compounds and their applications

北嶋 淳人 †

Atsuhito KITAJIMA

1. はじめに

有機化合物にハロゲンを導入すると、撥水性や難燃性、導電性等を付与することができる。さらに有機ハロゲン化合物は優れた生物活性を有しているものが多く、医薬品や農薬、液晶材料物質として幅広く利用されている。また、高い反応性を有しており、様々な有機化合物の合成ルートの中間体として利用されている。

2. 芳香族側鎖の酸化反応

当研究室では、トルエン類に対して、臭素 (Br_2) を、水および BTF 溶媒中、空気存在下で光照射すると、対応するカルボン酸が高収率で合成できることを見出していた (図 1)¹⁾。しかし Br_2 は、高い毒性を有する揮発性液体であるため、大量に使用するには問題がある試薬である。

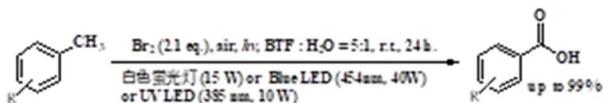


図 1. Br_2 を用いた安息香酸類への光酸化反応¹⁾

Br_2 を用いた反応の機構は、以下の様なラジカル反応および酸素酸化で進行していると考えている。この場合、反応後には合計 **4 分子の HBr** が副生する (図 2)。

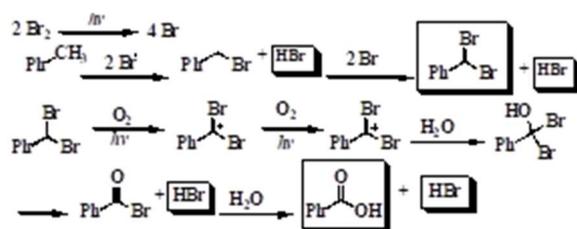


図 2. 安息香酸類合成機構

HBr の水溶液は、 Br_2 よりも取り扱いが容易であり、酸化すれば、 Br_2 に変換することができる (図 3)²⁾。

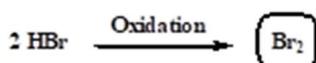


図 3. HBr の酸化反応

私は、HBr の酸化反応を応用すれば、危険な Br_2 を用いなくとも安息香酸を合成できると考えた。また、反応後に副生する HBr を再酸化できれば、HBr を触媒として用いることも可能になると期待した。反応条件を種々検討したところ、BTF-水の混合溶媒中で、48% HBr を 2.4 等量、 $\text{NaOCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を 2.1 等量加え、空気存在下、室温下にて 40 W Blue LED (454 nm) を用いた光照射を 24 時間行う条件が、安息香酸類を合成する最適条件であることを見出した (図 4)。

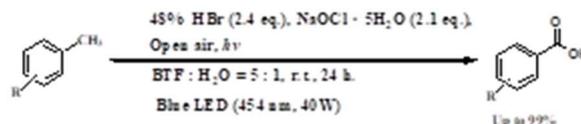


図 4. HBr- $\text{NaOCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を用いた安息香酸類合成

3. 芳香族側鎖のジブロモメチル化反応

芳香族側鎖のジブロモメチル体は、汎用性の高いアルデヒド体に変換可能である³⁾。さらに、医薬品合成の中間体として使用される⁴⁾ことが多く、極めて重要な化合物である (図 5)。しかし、芳香族側鎖のジブロモメチル体の合成報告は、あまりなされていなかった。

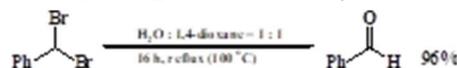


図 5. 芳香族側鎖ジブロモメチル体の応用例³⁾

当研究室では、無酸素条件下で Br_2 を用いて光を照射すると、ジブロモメチル体が高収率で得られることを見出していた (図 6)¹⁾。しかし、この反応を通常の窒素雰囲気下で行うと、さらに酸化反応が進行してしまい、かなりの量の安息香酸が副生するため、**反応系内を完全な無酸素状態にする必要があります、真空凍結脱気**という煩雑な操作が必要であった。

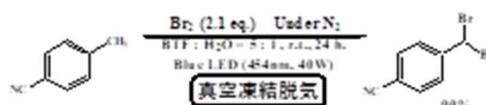


図 6. Br_2 を用いた芳香族側鎖のジブロモメチル化¹⁾

* 2023 年度修士論文概要

† 静岡理科大学 大学院理工学研究科 材料科学専攻

今回、*p*-tolunitrile を基質として用いて、室温下にて、BTF-水の混合溶媒中、47% aq.HBr-NaOCl・5H₂O との混合溶液中で、真空凍結脱気を行わず、単純な窒素置換を行っただけで、40 W Blue LED (454 nm)による光照射を行ったところ、ジブロモメチル体 (b) が高収率で得られ、安息香酸類 (c) やモノブロモメチル体 (a) は、わずかしかなら生成しなかった (図 7)。

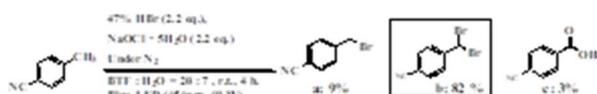


図 7. HBr-NaOCl・5H₂O を用いたジブロモメチル化

さらに、反応条件を種々検討したところ、置換トルエン類に対して、BTF-水混合溶媒中で、47% aq.HBr を 2.2 等量、NaOCl・5H₂O を 2.4 等量加え、窒素雰囲気下、室温下にて 40 W Blue LED (454 nm)を用いた光照射を行うことで、ジブロモメチル体を短時間かつ高収率で合成する最適条件であることを見出した (図 8)。

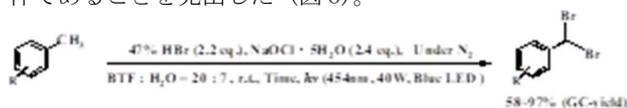


図 8. HBr-NaOCl・5H₂O を用いたジブロモメチル化反応

4. 芳香族アルデヒドへのワンポット反応

前項にて合成した 3-(dibromomethyl)benzonitrile に対して、窒素雰囲気下 (アスピレーターを用いた単純な窒素置換) で、水だけを溶媒として用い、100 °C の加熱還流を行ったところ、目的物質である 3-cyanobenzaldehyde が高収率で得られた (図 9)

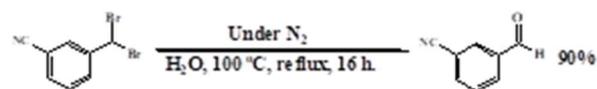


図 9. ジブロモメチル体からのアルデヒド合成反応

そこで置換トルエン類から、芳香族アルデヒドをワンポットで合成する条件を種々検討した。その結果、置換トルエン類に対して、まず BTF-水混合溶媒中で、47% aq.HBr を 3.0 等量、NaOCl・5H₂O を 2.4 等量加え、窒素雰囲気下、室温下にて 40 W Blue LED (454 nm)を用いた光照射を行い、ジブロモメチル体を合成した後、溶媒をエバポレーターを用いて留去し、そこに H₂O を加え、窒素雰囲気下、24 時間、100 °C 下での加熱還流を行うことでアルデヒド体を収率よく合成することに成功した (図 10)。

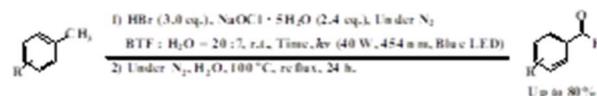


図 10. 芳香族アルデヒドのワンポット合成

5. 液晶材料物質である 2-fluoro-4,4'-dipropylbicyclohexyl の新規合成経路の開発

当研究室の石原によって 3HKH3 から二段階で合成され

た 2-fluoro-4,4'-dipropylbicyclohexyl (eq 体) は、優れた液晶性を示すことが明らかになった^{5),6)}。しかし、当初の合成法では、目的物を収率良く合成することはできなかった (図 11)。

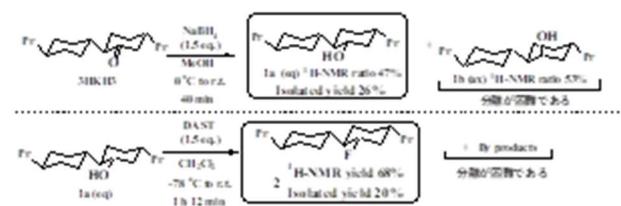


図 11. 石原の合成結果

当研究室の仲倉⁷⁾、鈴木⁸⁾の検討によって第一段階は収率が大幅に改善されたが、二段階目のフッ素化反応については、未解決のままであった (図 12)。

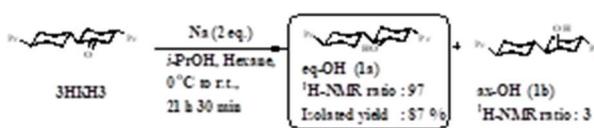


図 12. ナトリウムを用いた 3HKH3 の還元

そこで、筆者はフッ素化反応の機構にて、1a からの副生成物の生成には、フッ化物イオン (F⁻) が関与していると考えた。そこで、-OH 基に対して、トリメチルシリル基 [-Si(CH₃)₃基] で保護した後、フッ素化反応を行えば、反応系内で生じる F⁻ が、ただちに-Si(CH₃)₃基に結合し、(CH₃)₃Si-F を形成するため、反応系内に F⁻ が存在しなくなり、副生成物の副生を抑えられると考えた。実際に、1a に対してシリル基を用いた保護をした後、DAST を用いたフッ素化反応を行うことで、eq-F 体 (2) の純品を 68% と収率良く得ることに成功した (図 13)。



図 13. シリル保護した後のフッ素化反応

文献

- 1) M. Kirihara, et al., *Synlett*, **2022**, 33, 1670-1674.
- 2) D. P. Rajendra, et al., *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, 49, 8100-8105.
- 3) D. Mola, et al., *ARKIVOC* (Gainesville, FL, United States), **2016**, 4, 9-20.
- 4) W. Yu, et al., *J. Med. Chem.* **2016**, 59, 10228-10243.
- 5) 未発表データ
- 6) 石原尚拓 2016 年度静岡理工科大学学部卒業論文
- 7) 仲倉佳那 2017 年度静岡理工科大学学部卒業論文
- 8) 鈴木康紘 2019 年度静岡理工科大学学部卒業論文

汎用有機合成試薬の効率的環境調和型調整法の開発*

Development of Efficient and Environmentally Benign Methods for the Preparation of Useful Organic Synthetic Reagents

高村 侑矢 †

Yuya TAKAMURA

1. はじめに

酸化反応は、有機合成化学上重要な反応である。しかし、従来の酸化方法では危険な添加剤や、大量の廃棄物が残存するなどの問題点があった。

今回私は、無触媒条件下の光酸素酸化で、アルデヒドから、有機合成原料として重要なカルボン酸や、酸化試薬として有用な過酸を合成できることを見出した。

2. 芳香族アルデヒドを用いた無触媒条件下での安息香酸類への光空気酸化反応

従来のカルボン酸合成法は、ベンジルアルコール類や芳香族アルデヒド類を酸化して合成する方法が数多く知られている。例えば、アルデヒドに対して *N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF) 溶媒中で Oxone を反応させたり、ベンジルアルコール類に対して、相関移動触媒およびタングステン触媒存在下で、30% H₂O₂ を反応させることで、カルボン酸類が高収率で得られることが報告されている (図1)¹⁻²⁾。しかし、*p*-methoxyphenyl 基のような電子供与性芳香環を持つ基質からは、カルボン酸が低収率でしか得られないという問題点があった。

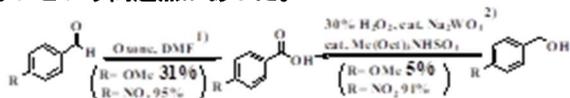


図1, 従来の環境調和型なカルボン酸合成法

一般にアルデヒドは、空気下では時間の経過とともに、徐々にカルボン酸へと酸化されることが知られている³⁾。今回私は、この現象に着目し、酸化が困難とされている電子供与性芳香族アルデヒドに対して、光空気酸化によるカルボン酸への酸化を検討した。

p-methoxybenzaldehyde (1a) を基質として、各種有機溶媒中、空気雰囲気下で UV (385 nm) 照射を行い、最適な溶媒について検討した (表1)。その結果、ベンゾトリフルオリド (BTF)、CH₃CN、酢酸エチル (EtOAc)、酢酸イソプロピル (*i*-PrOAc) を用いることでカルボン酸 (2a) が高収率で得ることができた (entries 1, 2, 5, 6)。さらに、溶媒中に水を添加した条件で検討したが、収率は変化せず、本反応における水の影響は見られなかった (entries 7, 8)。一

方、反応条件を遮光下や窒素雰囲気下にすると、ほとんど反応は進行しなかった (entries 9, 10)。そのため、本反応は光照射と酸素分子のどちらも必要な要素であることが分かった。

表1. カルボン酸合成の溶媒検討

Entry	Solvent	Isolated yield (%)
1	BTF (5 mL)	90
2	CH ₃ CN (5 mL)	93
3	Methyl isobutyl ketone (MIBK) (5 mL)	78
4	Methyl tert-butyl ether (MTBE) (5 mL)	69
5	<i>i</i> -PrOAc (5 mL)	92
6	EtOAc (1 mL)	92
7	<i>i</i> -PrOAc (5 mL)-H ₂ O (2 mL)	94
8	EtOAc (5 mL)-H ₂ O (2 mL)	92
9	EtOAc (5 mL)-H ₂ O (2 mL) 遮光下	0
10	EtOAc (5 mL)-H ₂ O (2 mL) 窒素雰囲気下	4

次に、1a に対して、比較的扱いやすい溶媒として *i*-PrOAc や EtOAc を用いて光源検討を行った (表2)。その結果、UV 光 (365-385 nm) を用いることで、2a が高収率で得られた (entries 1-5)。一方、波長が長い青色 LED (455 nm) を用いると、2a は低収率でしか得られず、中間体であると考えている過酸体 (3a) が主生成物として得られた (entry 6)。

表2. カルボン酸合成の光源検討

Entry	λ _{ir}	Solvent	Time (h)	Isolated yield (2a)
1		<i>i</i> -PrOAc	16	93% ^b
2	10 W 385 nm	EtOAc	16	95% ^b
3	UV LED	<i>i</i> -PrOAc - H ₂ O	16	94% ^b
4	10 W 365 nm	EtOAc	16	95% ^b
5	UV LED	<i>i</i> -PrOAc	16	95% ^b
6	40 W 455 nm	<i>i</i> -PrOAc	17.3	25% ^b (3a: 73% ^b)

^a ¹H-NMR yield

1a に対して最適と判断した、*i*-PrOAc 溶媒中、空気雰囲気下で UV (365 nm) 照射を行う条件で、各種芳香族アルデヒドを用いて検討した (図2)。結果、1a 以外の電子供

* 2023 年度修士論文概要

† 静岡理科大学 大学院理工学研究科 材料科学専攻

与性芳香族を含む多様な基質でも、カルボン酸が良好な収率で得られたが、電子求引性芳香族である **1d** では、ほとんど反応が進行しなかった。電子求引性芳香族のカルボン酸は、従来法を用いれば高収率で合成できるため、本手法と従来法は相補的に用いることができる⁴⁾。

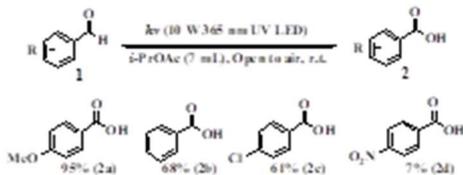


図2. カルボン酸の基質検討

3. 可視光を活用した無触媒酸素酸化による過安息香酸類の廃棄物ゼロ合成への展開

有機過酸は、有機合成化学における重要な酸化剤であるが、不安定、爆発性の問題があった。その中で *m*-chloroperbenzoic acid (*m*-CPBA) は比較的安定で爆発性が乏しいため、広く市販されている。*m*-CPBA は、アルデヒドに *N*-ヒドロキシフタルイミド (NHPI) 触媒を用いた酸素酸化や、酸塩化物に H₂O₂ を反応させる方法で合成されてきた⁵⁻⁶⁾。

表2, entry 6 に示したように、**1a** に対して空気下で青色 LED (455 nm) を照射すると、過酸 (**3a**) が主生成物として得られたため、*m*-chlorobenzaldehyde (**1e**) を用いた、*m*-CPBA 合成を検討することにした。*i*-PrOAc または EtOAc 溶媒中、青色 LED (455 nm) 照射下で検討した結果、純酸素ガス風船の条件で *m*-CPBA が収率良く生成した(表3)。

表3. *m*-CPBA 合成の反応ガス検討

Entry	solvent	Under gas	Time (h)	¹ H-NMR ratio (¹ H-NMR yield)		
				3e	2e	S.M.
1	<i>i</i> -PrOAc	O ₂ gas (balloon)	16.1 h	69 (64%)	31 (29%)	0 (2%)
2	<i>i</i> -PrOAc	Ar (methylbenzene)	7.6 h	50	49	0.4
3	AcOEt	O ₂ gas (balloon)	3.4 h	89 (54%)	41 (48%)	0 (2%)
4	AcOEt	Ar (methylbenzene)	10.6 h	56	44	0

次に、各種溶媒検討を行った(表4)。酢酸エステル系の溶媒は *m*-CPBA が良好な収率で生成したが、それ以外の溶媒ではほとんどカルボン酸 (**2e**) のみが得られた。

表4. *m*-CPBA 合成の溶媒検討

Entry	solvent	Time	¹ H-NMR ratio (¹ H-NMR yield)		
			3e	2e	S.M.
1	<i>i</i> -PrOAc	16.1 h	69 (64%)	31 (29%)	0 (2%)
2	EtOAc	3.4 h	59 (54%)	41 (49%)	0 (2%)
3	BTF	7.7 h	0	91 (83%)	9 (0.3%)
4	BTF	4 h	0	66 (61%)	34 (32%)
5	Dry MeCN	3.2 h	11 (6%)	88 (89%)	0.4 (1%)
6	MeCN:H ₂ O (5:1)	3 h	0	79 (58%)	21 (39%)
7	CH ₂ Cl ₂	3.5 h	0	100 (90%)	0
8	<i>n</i> -BuOH	3.2 h	0	65 (59%)	35 (42%)
9	<i>n</i> -BuOH	6 h	0	84 (80%)	16 (15%)

⁹¹ isolated yield

最後に、**1e** に対して光源検討を行ったが、青色 LED (455 nm) を用いた条件が、最も良かった(表5)。

表5. *m*-CPBA 合成の光源検討

Entry	Ar	Time (h)	¹ H-NMR ratio (¹ H-NMR yield)		
			3e	2e	S.M.
1	BlueLED (40 W 455 nm)	16.1 h	69 (64%)	31 (29%)	0 (2%)
2	Green LED (11.5 W 1170 nm)	16.4 h	0	94 (87%)	6 (1%)
3	Red LED (1.5 W 135 nm)	16.1 h	0	3 (2%)	97 (88%)
4	White LED (10 W)	16 h	0	24 (21%)	76 (66%)
5	White LED (10 W)	23.9 h	36 (36%)	61 (60%)	3 (3%)
6	白色蛍光灯 (13W)	23.8 h	50	46	4
7	UV LED (10 W 365 nm)	7.8 h	48 (38%)	52 (46%)	0
8	No light	17.6 h	0	10 (8%)	90 (75%)

m-CPBA を合成するための最適条件である、*i*-PrOAc 溶媒中、酸素雰囲気下で青色 LED (455 nm) による照射を行う条件で、各種芳香族アルデヒドを用いて検討したところ、多様な基質で良好な収率を示した(図3)ため、本反応は、過酸合成に広く利用できることが分かった。

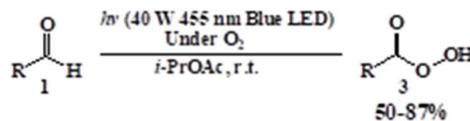


図3. 光酸素酸化による過酸の基質検討

本反応の機構は、光によって酸素分子がラジカル化した活性酸素種と、光によって活性化されたアルデヒドが反応し、過酸が生成する。酢酸エステル以外の溶媒では、未反応のアルデヒドと過酸が Baeyer-Villiger 反応して、対応するカルボン酸が生成される(図4)。酢酸エステル中では Baeyer-Villiger 反応が起こりにくいので、過酸が収率良く得られると考えている。

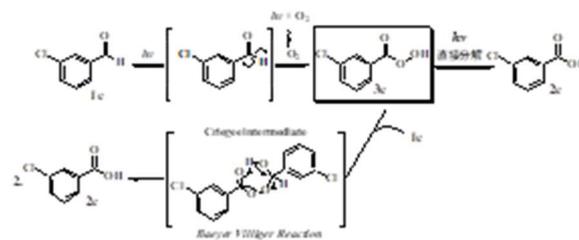


図4. 光誘起酸素酸化の推定反応機構

文献

- 1) B. R. Travis, et al., *Org. Lett.* **2003**, 5, 1031.
- 2) R. Noyori, et al., *Chem. Commun.*, **2003**, 1977.
- 3) 財団法人化学物質評価研究機構/安全性評価技術研究所/CERI 有害性評価書
- 4) 空気酸化によるカルボン酸合成は、他の研究グループでも報告された。
S. Hongwei, et al., *Green Chem.*, **2022**, 24, 5835.
- 5) R. N. McDonald, et al., *Org. Syn. Coll.*, **1988**, 6, 276; **1970**, 50, 15.
- 6) V. Laurent, et al., *Org. Lett.*, **2019**, 21, 10134.

β-グリコールおよびβ-ジケトンと次亜塩素酸ナトリウム5水和物との反応*

Reaction of β-glycols and β-diketones with sodium hypochlorite pentahydrate

田中 匠†

Takumi TANAKA

1. はじめに

当研究室では次亜塩素酸ナトリウム5水和物 (NaOCl・5H₂O)を用いた、α-グリコールや¹⁾、β-ジケトン²⁾などの開裂反応を開発してきた。また、β-グリコールもNaOCl・5H₂Oを用いることで、分解できることが報告されていたが、その反応の詳細は明らかになっていなかった³⁾。今回は、NaOCl・5H₂Oを用いたβ-グリコール開裂の反応経路と、β-ジケトンの活性メチレン部位ジクロロ化反応について報告する。

2. NaOCl・5H₂Oを用いたβ-グリコール開裂

2-1 研究背景

PVA (β-グリコール)を含有する高分子が、NaOCl・5H₂Oで分解されることが報告されており、分解生成物の¹H-NMRにメチルケトンと、アルデヒドのピークが見られることから、β-グリコールの開裂は水酸基の1つが酸化された後、塩基性条件でのレトロアルドール反応で開裂していると推定されていた。しかし、その詳細は明らかになっていなかった (図1)。

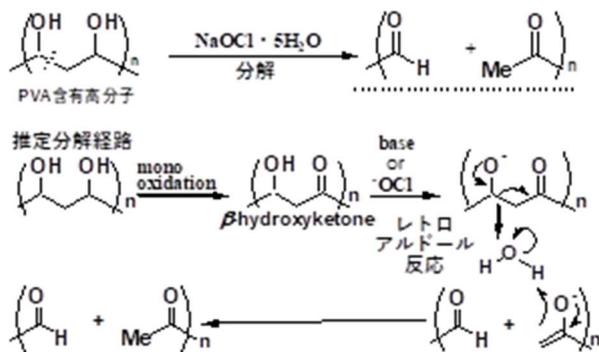


図1. PVA含有高分子 (β-グリコール)の推定分解経路

一方、β-ジケトンに対してNaOCl・5H₂Oを反応させると、β-ジケトンの2位がジクロロ化した後、**塩基性条件でのレトロクライゼン反応、ハロホルム反応が進行し、2分子のカルボン酸が生成することが見出されていた**²⁾(図2)。

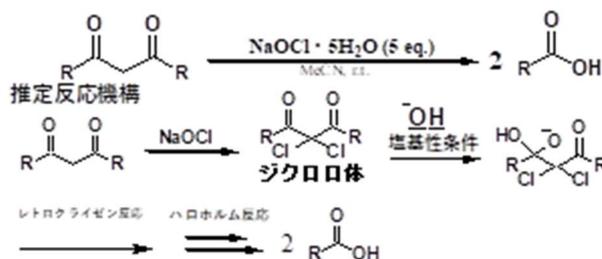


図2. β-ジケトンの開裂経路

筆者は、β-グリコールの開裂は、水酸基が1つ酸化され、レトロアルドール反応で開裂する経路 (図3, route A) だけではなく、水酸基が2つとも酸化された、β-ジケトン経由で開裂している (図3, route B)可能性もあると考え、低分子β-グリコールを用いて検討した。

PVA含有高分子 (β-グリコール)開裂の推定反応経路

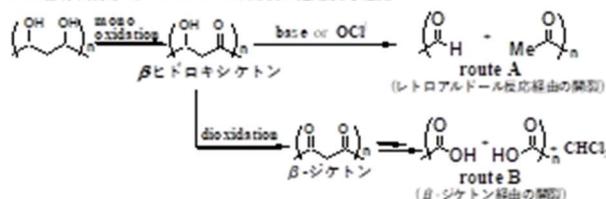


図3. β-グリコールの推定開裂経路

2-2 β-グリコール開裂の条件検討

1,3-bis(4-methoxyphenyl)propane-1,3-diol (1)を基質としてアセトニトリル (MeCN)溶媒中、NaOCl と反応させた (Table 1)。NaOCl・5H₂O (2.0-5.0 eq.)用いると、レトロアルドール反応で開裂した場合に生じたと考えられる、アルデヒド (2)とメチルケトン (3)が主生成物として得られ、中間体であるβ-ヒドロキシケトン (4)が生成する場合もあった。一方、β-ジケトン経由で開裂した場合に生じるカルボン酸 (5, 6)は、ほんのわずかししか得られなかった (entries 1~4)。カルボン酸は、アルデヒドやメチルケトンが、NaOCl と反応することで生じた可能性もあるため、**NaOCl・5H₂Oを用いたβ-グリコール開裂は、レトロアルドール反応経由で開裂しており、β-ジケトン経由の開裂は、ほとんど起きていないことが分かった。**

NaOCl・5H₂Oの代わりに13% NaOCl aq. (5.0 eq.)を用いて検討したところ、反応はほとんど進行せず、アルデヒド (24%)、メチルケトン (8%)、カルボン酸 (7%)を得る結果

* 2023 年度修士論文概要

† 静岡理科大学 大学院理工学研究科 材料科学専攻

となった (entry 5)。

NaOCl · 5H₂O を用いた時の系内の pH は約 11、13% NaOCl aq. にすると、系内の pH は約 13 となる。系内の pH が高く、OH⁻の酸化が進まないため開裂反応が進行せず、大部分の原料を回収したと考えられる。

今回の開裂反応は、β-ヒドロキシケトン¹⁾の塩基によるレトロアルドール開裂²⁾のほうが、2つ目の水酸基の酸化よりも早いため、レトロアルドール反応経路で開裂が進行したと考えられる。

Table 1. β-グリコール開裂の条件検討

Entry	NaOCl · 5H ₂ O (eq.)	Time (h)	¹ H-NMR Yield (%)					
			1	2	3	4	5 ^{b)}	6 ^{c)}
1	2.0	5.5	37	33	34	14	0	6
2	3.0	2.5	0	79	79	8	0	11
3	4.0	1.5	0	80	85	10	0	0
4	5.0	1.5	3	82	87	0	3	4
5	13% NaOCl aq. (5.0 eq.)	1.75	73	24	8	0	0	7

*) カルボニル基の位置は1,3-ジフェニルβ-ヒドロキシケトン由来で開裂し、2つ目のカルボニル基が酸化していると考えられる。
b) NaOCl · 5H₂O 臭いで臭う。

3. β-ジケトンの2,2-ジクロロ化

3-1. 研究背景

β-ジケトンの2,2-ジクロロ体は有機化学上有用な化合物である²⁾。これまでにβ-ジケトン³⁾を原料とする活性メチレン部位の塩素化反応は多数報告されている⁴⁾。しかしながらそれらの反応は、高価な試薬を大量に使用しなくてはならないという課題が残っていた。

3-2. β-ジケトンの2,2-ジクロロ化

前述したように、β-ジケトンに対して NaOCl · 5H₂O を反応させると、β-ジケトンの2位がジクロロ化された後、レトロクライゼン反応で開裂する。そのためには、塩基性条件であることが必要である。そこで、反応条件を**塩基性条件から酸性条件に変更すれば開裂反応が起こらずに、ジクロロ体が得られる**のではないかと考えた。

各種溶媒中、酸性条件で 1,3-diphenyl-1,3-propanedione (1a) に対する NaOCl · 5H₂O の反応を検討した (Table 2)。NaOCl は弱酸性条件にすると HOCl が効率よく発生することが報告されているため⁵⁾、弱酸性条件で検討した。

酢酸を溶媒にすると、ジクロロ体が高収率で得られた (run 1)。ベンゾトリフルオリド (C₆H₅CF₃) 溶媒や、ジクロロメタン (CH₂Cl₂) 溶媒中に酢酸を添加する条件でもジクロロ体が高収率で得られた (run 2, run 3)。アセトニトリル (MeCN) 溶媒で酢酸を添加する条件ではカルボン酸をはじめとする副生成物も生成した (run 4)。一方、C₆H₅CF₃ 中で

酢酸添加の代わりに、CO₂ 雰囲気下で反応を行うと、反応の進行が遅く、長時間反応させても、モノクロロ体が主生成物となった (run 5)。C₆H₅CF₃ 中で酸を添加しない条件で行うと開裂反応が進行し、副生成物が生成した (run 6)。以上の結果から、**ジクロロ体の合成には、C₆H₅CF₃ や CH₂Cl₂ のような含ハロゲン溶媒中で酢酸を添加する条件が良いことが分かった。**

Table 2. β-ジケトンの2,2-ジクロロ化条件検討

Run	NaOCl · 5H ₂ O (eq.)	Solvent	Additive	Time (h)	Yield (%)	2a	3a
1	3.5	AcOH	-	2.5	97	0	
2	3.5	C ₆ H ₅ CF ₃	AcOH (6.5 eq.)	2.5	99	0	
3	3.5	CH ₂ Cl ₂	AcOH (6.5 eq.)	0.75	99	0	
4 ^{b)}	3.5	MeCN	AcOH (13.0 eq.)	0.5	50 ^{a)}	19	
5 ^{c)}	6.0	C ₆ H ₅ CF ₃	CO ₂ balloon	17	37 ^{a)}	0	
6	3.5	C ₆ H ₅ CF ₃	-	2.5	42 ^{a)}	48	

a) ¹H-NMR yield; b) 副生成物が生成; c) 2-Chloro-1,3-diphenyl-1,3-propanedione (モノクロロ体が副生, 53%)

各種β-ジケトンや、エステルを含むβ-ジカルボニルからも2,2-ジクロロ体を合成することができた (図4)。

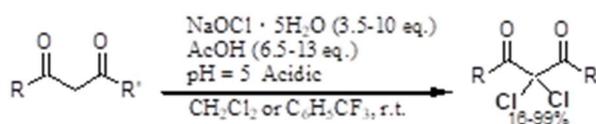


図4. β-ジケトンの2,2-ジクロロ化の基質検討

本反応は**安価な試薬のみ**を用いて、簡単な操作でβ-ジケトンからジクロロ体を合成できるため、有機合成化学上有用な反応と考えられる。

文献

- 1) M. Kirihara, R. Osugi, K. Saito, K. Adachi, K. Yamazaki, R. Matsushima, Y. Kimura, *J. Org. Chem.*, **84**, 8330 (2019).
- 2) 坂本 侑吾, 静岡理工科大学大学院 理工学研究科 材料科学専攻 2021年度修士論文.
- 3) Hakuto N., Saito K., Kirihara M., Kotsuchibashi Y., *Poly. Chem.*, **11**, 2469 (2020).
- 4) (a) X. Duan, H. Zhou, J. Liu, J. Ma, *Synthesis*, **47**, 777 (2015).
(b) X. Pu, Q. Li, Z. Lu, X. Yang, *Eur. J. Org. Chem.* 5937 (2016).
(c) V. Giannopoulos, N. Katsoulakis, L. Smonou, *Synthesis*, **54**, 2457 (2022).
- 5) T. Miyamoto, T. Okada, S. Toyama, K. Imamura, M. Uchiyama, *Heterocycles*, **103**, 694 (2021).

小員環構造を有する有機フッ素化合物の合成と反応*

Synthesis and reaction of organic fluorine compounds bearing a small ring

渡邊 真衣 †

Mai WATANABE

1. はじめに

フッ素原子や小員環¹⁾は医薬品によく用いられる官能基である。さらに小員環化合物は、環開裂を利用した反応の原料としても重要である²⁾。これらより、フッ素原子と小員環を併せもつ化合物は非常に有用であると言える。

当研究室では以前から脱酸素的フッ素化剤であるジエチルアミノトリフルオリド(DAST)³⁾を用いたフッ素化反応の開発を行ってきた。今回筆者は(2-フルオロシクロプロピル)メタノール類の新規合成法、それらの化合物の環開裂・環拡大反応、およびトラニルシプロミン含フッ素誘導体の新規合成法開発に成功した。

2-1. (2-フルオロシクロプロピル)メタノール類の新規合成法の開発

当研究室の仲倉、中村らは、2位にアリアル基を持つシクロプロピルメタノールに対し、DASTを反応させることで、モノフルオロホモアリアル体の合成に成功していた⁴⁾。この場合、2位置換基はアリアル基であることが必須であり、アルキル基を持つシクロプロピルメタノール類の場合では、ホモアリアル体、シクロプロパン体、シクロブタン体の分離不可能な混合物が生成することもわかっていた(図1)⁴⁾。

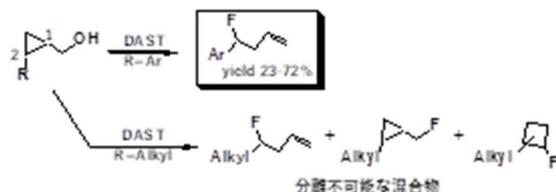


図1 2位置換シクロプロピルメタノール類とDASTとの反応

今回は、フッ素のカルボカチオン安定化効果⁵⁾を利用し、あらかじめ2位にフッ素原子を持つシクロプロピルメタノールに対してDASTを作用させ、選択的なジフルオロホモアリアル体の合成を計画した。

まず、今回の基質となる(2-フルオロシクロプロピル)メタノール類の合成法は、未だ確立されていないため、これらの合成法の開発を行った。

アルキニルエステルに対して、フッ化銀(AgF)を共役付加⁶⁾させ、3-フルオロアクリル酸エステルを合成した。

続いて、diisobutylaluminium hydride (DIBAL) で還元して、3-フルオロアリアルアルコールとした。最後に、Simmons-Smith反応によってシクロプロパン化を行い、各種(2-フルオロシクロプロピル)メタノール類の合成に成功した(図2)。

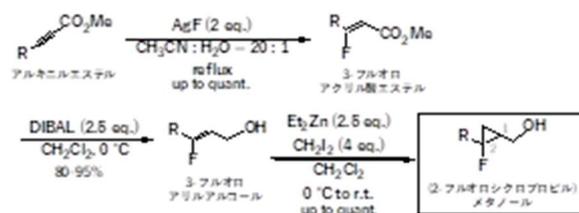


図2 (2-フルオロシクロプロピル)メタノールの合成

2-2. (2-フルオロシクロプロピル)メタノール類の環開裂フッ素化反応

(2-フルオロシクロプロピル)メタノール類に対して、CH₂Cl₂溶媒中でDASTを反応させると、環開裂フッ素化反応が起こり1,1-ジフルオロホモアリアル体が見出された。

フッ素原子を持たない(2-シクロプロピル)メタノール類とDASTとの反応では、置換基がアリアル基の場合にのみ環開裂フッ素化反応が進行したが、今回は置換基がアリアル基でもアルキル基であっても、環開裂フッ素化反応が進行することが判明した。

まずDASTが反応し、酸素原子の脱離と共にシクロプロパン環が開裂する。この時、フッ素原子のローンペアによりモノフルオロホモアリアルカチオンが安定化される。ここにフッ化物イオンが攻撃することで、いずれの基質でもジフルオロホモアリアル体が生成したと考えた(図3)。

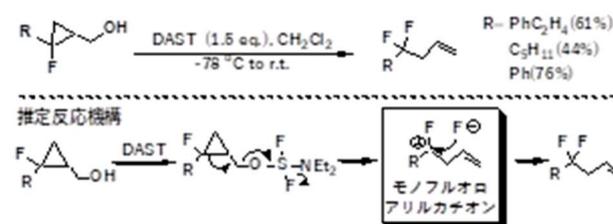


図3 (2-フルオロシクロプロピル)メタノール類とDASTとの反応

* 2023年度修士論文概要

† 静岡理科大学 大学院理工学研究科 材料科学専攻

2-3. トラニルシプロミン含フッ素誘導体の新規合成法の開発

MAO 阻害系の抗うつ剤であるトラニルシプロミンの含フッ素誘導体は、トラニルシプロミンよりも MAO 阻害活性が高いという報告がされていた⁷⁾。しかし、その合成法はあまり効率の良い方法ではなかった。

今回は、第一章の方法により合成した(2-フルオロ-2-フェニルシクロプロピル)メタノールを酸化した後に、Curtius 転位⁸⁾を行うことで、トラニルシプロミン含フッ素誘導体の合成前駆体 (NBoc 体) を、効率良く合成することに成功した。この前駆体から、トラニルシプロミン含フッ素誘導体への変換は確立されているので、形式合成に成功したことになる(図4)。

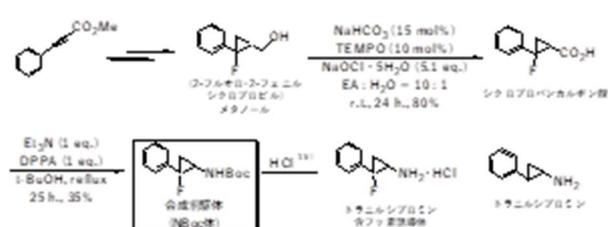


図4 トラニルシプロミン含フッ素誘導体の合成

3-1. (1-フルオロシクロプロピル)メタノールの新規合成法の開発

当研究室の仲倉、中村らは、1 位置換シクロプロピルメタノール類に DAST を反応させることで、フルオロシクロプロタン体を合成できることを見出していた⁹⁾。

今回は、あらかじめ 1 位にフッ素原子を持つシクロプロピルメタノールに対して DAST を作用させ、選択的なジフルオロシクロプロタン体の合成を計画した。今回の基質となる(1-フルオロシクロプロピル)メタノール類の合成法も、未だ確立されていないため、まずこれらの合成法の開発を行った。

まず、アルデヒドと 2-フルオロ-2-ホスホノ酢酸トリエチルから、フルオロアクリル酸エステルを合成し、DIBAL 還元によって 2-フルオロアリルアルコールとした。これを Simmons–Smith 反応でシクロプロパン化することで、(1-フルオロシクロプロピル)メタノール類を合成することに成功した (図5)。

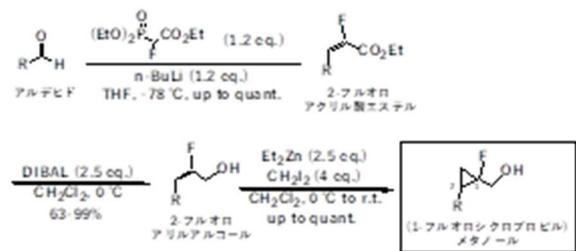


図5 (1-フルオロシクロプロピル)メタノールの合成

3-2. (1-フルオロシクロプロピル)メタノール類の環拡大および環開裂フッ素化反応

(1-フルオロシクロプロピル)メタノール類に対して、CH₂Cl₂ 溶媒中で DAST と反応させると、置換基がアルキル基であった場合は、環拡大フッ素化反応が進行してジフルオロシクロプロタンが生成した。一方、置換基がアリール基の場合は環開裂フッ素化反応が進行し、1,3-ジフルオロホモアリル体が生成した。

DAST との反応で、酸素原子の脱離が起こるが、この時、置換基がアルキル基の場合は、生じたシクロブチルカチオンが、フッ素原子のローンペアにより安定化されるために優先的に生じる。一方、置換基がアリール基の場合は、フッ素原子の電子供与効果よりも芳香族の電子供与効果が優先し、環開裂反応が進行したと考えている (図6)。

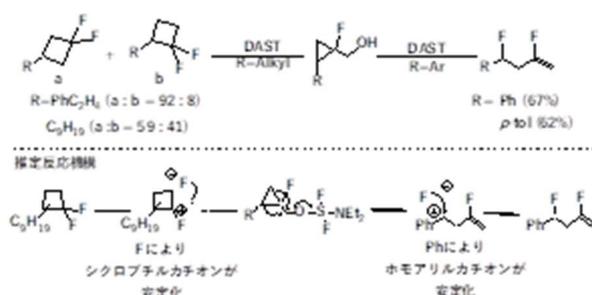


図6 (1-フルオロシクロプロピル)メタノール類と DAST との反応

文献

- 1) a) Z. Casar, *Synthesis*, **52** (2020) 1315.
b) D. Blanco-Ania et al., *ChemMedChem*, **17** (2022) e202200020.
- 2) S. A. L. Rousseaux et al., *Chem. Rev.*, **121** (2021) 3.
- 3) E. Abushanab, N. D. Alteri. *J. Org. Chem.*, **40** (1975) 574.
- 4) M. Kirihara et al., *Tetrahedron Lett.*, **64** (2021) 152655.
- 5) 中島 剛ら, フッ素化学入門 2010—基礎と応用の最前線, 三共出版株式会社 (2010) p51
- 6) H. Jiang et al., *Adv. Synth. Catal.*, **354** (2012) 2683.
- 7) G. Haufe et al., *Bioorg. Med. Chem.*, **16** (2008) 7148.
- 8) S. Yamada et al., *Tetrahedron*, **30** (1974) 2151.
- 9) a) 仲倉佳那 静岡理科大学 理工学研究科 材料科学専攻 2019 年度 修士論文
b) 中村里帆 静岡理科大学 理工学研究科 材料科学専攻 2021 年度 修士論文

紅藻ヒメソゾ由来の新規含臭素ジテルペンの構造と

ムラサキイガイ着生阻害活性*

Chemical Structures of New Brominated Diterpenoids from the Red Alga *Laurencia venusta* and their Antifouling Activity against the Mediterranean Mussel *Mytilus galloprovincialis*

深田峻介†

Ryosuke FUKADA

1. はじめに

紅藻ソゾが産生する含ハロゲン二次代謝産物は、構造的にユニークであることはもとより、付着阻害・摂餌阻害・抗菌活性などの多彩な生物活性を示す。また、ソゾには形態的な相違がみられない地域個体群（ケミカルレース）が存在し、採集場所に応じて異なる化合物を産生する種がある。そこで、各分布域での網羅的な化学成分分析が必要となる。他方、ムラサキイガイは接着したい対象物に足糸を形成する汚損生物である。海洋での汚損生物の付着はマリングロスと呼ばれ、古くから船底や漁網にマリングロスが形成されることが問題視されてきた。最近、SDGs への配慮から環境対応型の抗マリングロス剤の開発が推奨されている。そこで、未調査であった千葉県と広島県の浅海に生息するヒメソゾを採集・同定した。そして、抽出物に含まれる含ハロゲン化合物を単離し、構造決定の後、ムラサキイガイを用いて着生阻害活性の評価を行った。

2. ヒメソゾの採集と同定

広島県福山市および千葉県勝浦市産のヒメソゾ (*Laurencia venusta*) の2藻体を採集した。生藻体は赤みがかったおり、軟らかかった。軸は垂直で細長く、長さ2–10 cm、直径0.9–1.2 mmであり、枝は輪生（1か所から3または4本ずつ出る）していた。また、細胞内には直径10.0–16.8 μmの単一のサクランボ小体の存在が確認できた。これらの特徴は、先行研究のヒメソゾのデータと一致した。そこで、藻類分類学の専門家である山岸幸正教授（福山大学）の協力を受けたうえで、本藻体をヒメソゾと同定した（図1）。

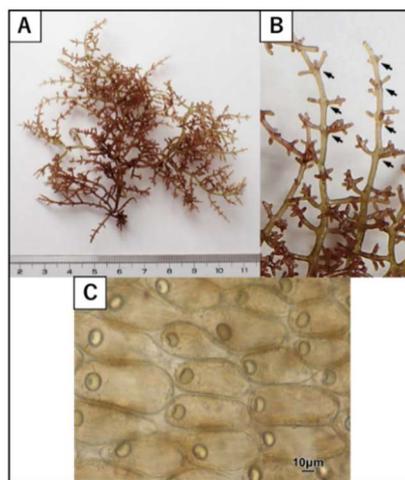


図1. 広島県福山市横島産のヒメソゾ

(A: 藻体 B: 枝拡大 C: 最外皮層細胞とサクランボ小体)

3. 二次代謝産物の単離と構造決定

各藻体をメタノール抽出したのち、酢酸エチルと水で二層分配を行い、脂溶性画分を得た。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィー（*n*-ヘキサン/酢酸エチル系）で、5画分に分画した。次に、PTLCおよびHPLCを用いて、単離・精製を行った。化合物の構造は、各種機器分析法（NMR・MS・FTIR・旋光計）と化学合成により決定した。

3-1. 広島県福山市および千葉県勝浦市産のヒメソゾ

広島県産ヒメソゾから化合物1–7を、千葉県産同種から化合物2–6を単離した。Aplysin-20 aldehyde (1) と 13-dehydroxyisoaplysin-20 (2) は新規含臭素ジテルペンであった。新規化合物1、2のHMBCおよび¹H-¹H COSY相関を図2に示す。立体配置を決定するため、化合物3を二酸化マンガンにより酸化させ synthetic 1 としたのち、natural 1 と synthetic 1 の¹H NMRスペクトルと比旋光度を比較し

* 2023年度修士論文概要

† 静岡理科大学 大学院理工学研究科 材料科学専攻

たところ一致した。よって、化合物 **1** の絶対立体配置が決定した (図 3)。化合物 **2** の相対立体配置は NOESY により決定した (図 4)。種々のジテルペンは、ゲラニルゲラニル二リン酸 (GGPP) を出発物質として生合成される。Aplysin-20 (**3**) は chair-chair-chair コンフォメーションで環化すると考えられる。さらに、**3** が酸化されることにより、aplysin-20 aldehyde (**1**) が産生すると予想できる。他方、isoaplysin-20 は, chair-boat-chair コンフォメーションで環化すると考えられる。また、isoaplysin-20 が脱水することによりエキソオレフィンが形成され、13-dehydroxyisoaplysin-20 (**2**) が産生すると推測する (図 5)。

既知化合物はそれぞれ、aplysin-20 (**3**)、4,7(11)-selinadiene (**4**)、(3Z)-venustinene (**5**)、(3Z)-venustin (**6**) および (3Z)-chondriol (**7**) と同定した。

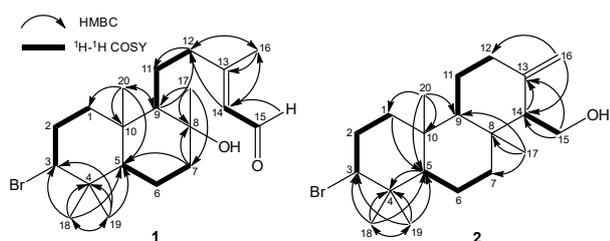


図 2. 化合物 **1**、**2** の HMBC および ¹H-¹H COSY 相関

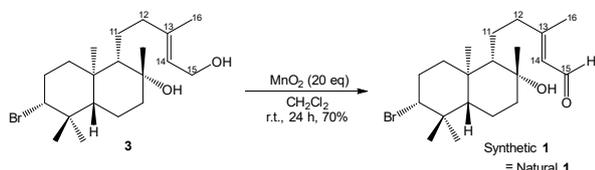


図 3. 化学合成による化合物 **1** の立体配置の検討

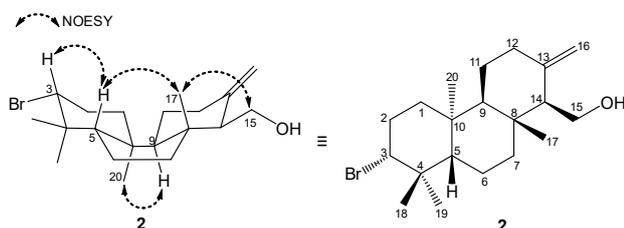


図 4. 新規化合物 **2** の NOESY 相関と相対立体配置

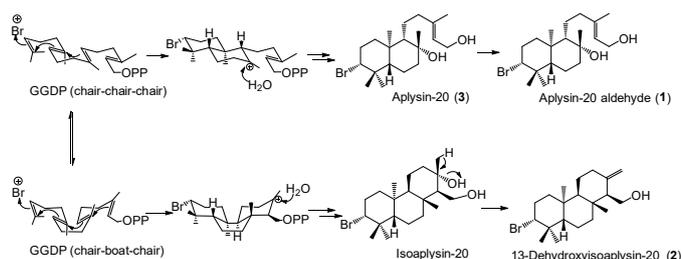


図 5. 含臭素ジテルペンの推定生合成経路

4. ムラサキイガイに対する着生阻害活性

化合物 **1-7** をムラサキイガイに対する着生阻害活性試験に供した。ウェブロン紙 $1 \times 20 \text{ cm}^2$ のサンプルゾーンおよびブランクゾーンを作製し、ムラサキイガイを固定した (図 5)。遮光・流水条件下の大型水槽内で 3 時間足糸を形成させ、対照区に着生した足糸の本数をカウントすることで各種化合物 ($0.16 \mu\text{mol}/\text{cm}^2$) の阻害率を算出した。ポジティブコントロールには硫酸銅を用いた。含臭素ジテルペン 3 種すべてが 70% 以上の高い阻害率を示した。特に化合物 **3** の阻害率が顕著 (90%) であった。

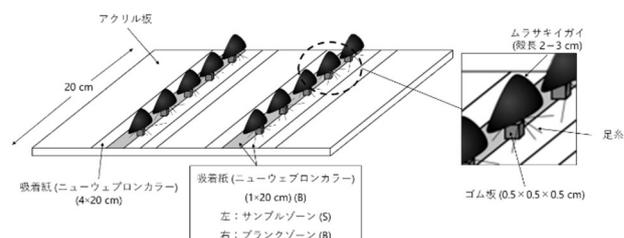


図 5. ムラサキイガイ着生阻害活性試験の概略図

5. まとめ

ヒメソゾから、総計 7 種の化合物を単離・構造決定した。内訳は、セスキテルペンが 1 種、ジテルペンが 3 種、そして C_{15} アセトゲニン類が 3 種であった。このうち、含臭素ジテルペン 2 種が新規化合物であった。C-13 にエキソオレフィンを有する spongian 型ジテルペン (**2**) が藻類から単離されたことは初めての報告となった。また、含臭素ジテルペン 3 種すべてがムラサキイガイの足糸の着生を低濃度で阻害した。つまり、これらの化合物は環境配慮型の抗マリングロス剤として有望なリード化合物となり得る。

6. 謝辞

本研究の一部は大阪公立大学大学院理学研究科との学術交流協定により実施した。関係者各位に謝意を表する。

7. 業績

- 1) **R. Fukada**, Y. Yamagishi, M. Nagasaka, D. Osada, K. Nimura, I. Oshima, K. Tsujimoto, M. Kirihara, S. Takizawa, N. Kikuchi, T. Ishii, T. Kamada, *Chem. Biodivers.* 20, 2023.
- 2) M. Nagasaka, H. Isa, A. Tahara, **R. Fukada**, T. Kamada, T. Ishii, *Chem. Biodivers.* 20, 2023. (表紙選出)
- 3) **深田峻介**・山岸幸正・長坂弥咲・長田大輝・二村和視・大島伊織・辻本夏月・桐原正之・滝澤忍・菊地則雄・石井貴広・鎌田昂, 第 67 回香料・テルペンおよび精油化学に関する討論会, 千葉, 2023 年 10 月. (優秀発表賞)

ZnS 導入フォージャサイトの光照射下での吸着挙動*

Adsorption behavior under light irradiation on ZnS introduced Faujasite

馬場 早穂 †

Saho BABA

1. 背景と目的

現在、地球温暖化による気温上昇などの気候変動が深刻な問題となっている。地球温暖化の原因となっている温室効果ガスの中でも産業革命以降に排出量が飛躍的に多くなった CO₂ が特に問題視されている。CO₂ を除去するための CCUS の応用技術には、混合ガスから特定成分を分離・回収する PSA 法や TSA 法が期待されている。これらの技術は、圧力差や温度差を利用して吸・脱着を行っているため、エネルギーコストが大きいことが問題である。そこで、我々はエネルギーコストの小さい光に着目した。光半導体は、日常生活において様々なものに使用されており、ZnS は蛍光体としてもよく用いられている¹⁾。Üzar ら²⁾は、ZnS が粒子サイズによってエネルギーギャップが異なり、バルクとは異なる物性になることを報告している。また、Meneau ら³⁾は、ゼオライトの細孔内への光半導体の導入を試み、ナノ粒子化した光半導体の光物性を報告している。Meneau らの試料は、光半導体が細孔内を完全に満たしているが、空間を残すことで光物性を付与した吸着材になることが期待できる。本研究の村松⁴⁾は、ZnS を導入した FAU が、室温での CO₂ 吸着において、暗状態と明状態で吸着量がわずかに変化することを明らかにしている。しかし、特定の波長の光照射下での吸着などの検討には至っていない。本研究では、エネルギーコストの小さい光で吸・脱着を制御できる吸着材を開発することを目標とし、ZnS 導入フォージャサイト (FAU) の調製と、光照射下での吸着挙動を検討することを目的とする。

2. 実験方法

- 1) 親試料 (NaY) を Zn²⁺ イオン交換 (ZnY01) し、硫化水素処理を行い、ZnS 導入 FAU (ZnY01S02、ZnY01S03) を調製した。
- 2) XRD 測定、蛍光分析、TG 測定、N₂ 吸着測定を行い、調製試料を評価した。
- 3) 吸着温度 -70°C で暗状態および光照射下 (365 nm、405 nm、505 nm、615 nm、730 nm) における CO₂ 吸着測定を行った。
- 4) 暗状態および 405 nm の光照射下で、吸着温度を -70°C、-30°C、0°C、30°C で CO₂ 吸着測定を行った。
- 5) 吸着温度 -70°C で暗状態および 405 nm の光照射下で、

C₂H₆、N₂、O₂、Ar の吸着測定を行った。

3. 結果と考察

3-1 調製試料の評価

NaY をイオン交換した ZnY01 と、続いて硫化水素処理した ZnY01S02 と ZnY01S03 の XRD 測定から、結晶性を保持していることが確認された。また、ZnY01S02 と ZnY01S03 では、ZnS に帰属されるピークが認められ、ZnS が生成していることがわかった。ZnY01S02 について、蛍光分析をしたところ、バルクの ZnS のような明確な蛍光は認められなかった。硫化水素処理試料の XRD パターンの ZnS 由来のピークをシェラー式で解析したところ、いずれの試料も 0.58 nm の結晶子径であることがわかり、これは ZnS の単位胞程度の厚さである。バルクのように長距離秩序があれば、バンド構造を取るが、単位胞程度の粒子は、バンド構造を取れない。そのため、硫化水素処理試料では、蛍光が観測されなかったと考えられる。N₂ 吸着測定では、I-b 型の吸着等温線が得られた。NaY に対して ZnY01S02 と ZnY01S03 は、いずれも細孔容積が小さくなった。これは、ゼオライトの細孔内に ZnS が生成していることを示唆している。

3-2 光照射下における CO₂ 吸着測定

親試料 (NaY)、イオン交換試料 (ZnY01)、硫化水素処理試料 (ZnY01S02) の暗状態と 405 nm の光照射下における CO₂ 吸着等温線を図 1 に示す。まず、暗状態では、すべての試料においてマイクロポアフィリングの立ち上がりが見られる I-b 型の吸着等温線が得られている。光照射下では、NaY はマイクロポアフィリングの立ち上がりが見られるがプラトー領域での吸着量が少なくなっている。ZnY01 と ZnY01S02 ではマイクロポアフィリングの立ち上がりが見られず、II 型の吸着等温線となり、全体的な吸着量が少なくなっている。単分子層吸着後のプラトー領域では、1 層目の吸着質層に対して、2 層目以上の吸着質分子間の相互作用が影響している。ここで、硫化水素処理試料 (ZnY01S03) の暗状態と 405 nm の光照射下における C₂H₆、Ar、N₂、O₂ 吸着測定では、すべての吸着質で暗状態に比べて光照射下では吸着量が少なくなった。照射した 405 nm の光は、近紫外から可視光領域の波長の光は、孤立電子対や π 結合を持つ官能基に対して、n-π* 遷移や π-π* 遷移のような特

* 2023 年度修士論文概要

† 静岡理科大学 大学院理工学研究科 材料科学専攻

異的な電子遷移を起こすことが知られている⁵⁾。しかし、すべての原子内の電子は、紫外から可視光領域の光によって電子遷移が起こっている。そのため、吸着質分子も405 nmの光照射によって電子遷移していると考えられる。2層目以上の吸着質分子間の相互作用は、ロンドン分散力である。ロンドン分散力は、原子内の電子密度分布が瞬間ごとに位置を変えることで生じる瞬間双極子モーメントによって生じる⁶⁾。吸着の際に光を照射すると、吸着質分子が電子遷移し、瞬間双極子モーメントを生じることで、吸着質分子間での相互作用が弱くなったと考えられる。一方、マイクロポアフィリングでの吸着は、細孔表面と吸着質間の相互作用が影響している。ZnY01とZnY01S02において、マイクロポアフィリングの立ち上がりがみられなかったのは、光半導体であるZnOとZnS⁷⁾によると考えられる。Seoら⁸⁾は、完全にZn²⁺でイオン交換したZnYの構造解析から、Zn²⁺がFAUのイオンサイトであるS_{II}とS_{II}'に存在することを報告している。S_{II}'のZn²⁺は、6員環の酸素Oと近接している。また、これらの酸素は負電荷を持つため、Zn²⁺は一部の酸素とZnOのようになっていると考えられる。我々が調製したZnY01も同様に一部のZn²⁺がZnOとして存在していると考えられる。さらに、硫化水素処理したZnY01S02では、細孔内にZnSが存在していることが確認されている。バルクのII-VI半導体では、光励起によって陰原子に電子が局在化することが特徴である。ZnY01S02では、バンド構造が取れないため、光励起では無いものの、光照射によって電子の局在化がおこり表面物性が変化すると推測できる。そのため、細孔表面と吸着質分子間の相互作用が弱くなることで、マイクロポアフィリングを示さなくなると考えられる。

3-3 各温度でのCO₂吸着測定

吸着温度を-70°C、-30°C、0°C、30°Cで測定した硫化水素処理試料(ZnY01S02)の暗状態と405 nmの光照射下におけるCO₂吸着測定では、光照射にかかわらず温度が高くなると吸着量が減少した。さらに、同じ温度では、暗状態より光照射下の方が吸着量が減少した。Clausius-Clapeyron式から等量吸着熱を求めると、暗状態では、0°C以下で高い初期吸着熱を示したが、光照射下では、-70°Cのみで高い初期吸着熱となった。また、暗状態と光照射下の吸着熱の比較から、暗状態の方が高い吸着熱を示しており、光照射下では、相互作用が弱くなることが認められた。

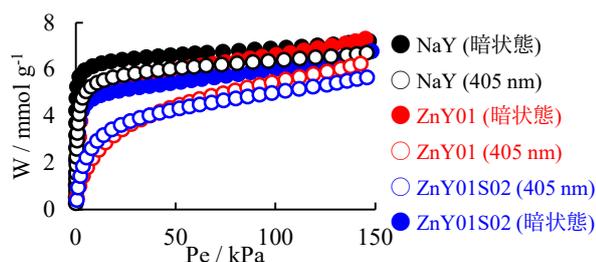


図1 NaY、ZnY01、ZnY01S02の暗状態と405 nmの光照射下におけるCO₂吸着等温線

3-4 光のOn/Off制御によるCO₂吸着測定

硫化水素処理試料(ZnY01S03)の-70°Cでの暗状態と405 nmの光照射下、そして光照射のOn/OffにおけるCO₂吸着等温線を図2に示す。On/Offにおける吸着等温線が、暗状態と光照射下での吸着等温線と重なる挙動となり、光照射のOn/Offによって吸着量が可逆的に変化している。エネルギーコストの低い光を利用してCO₂の吸・脱着を制御でき、CCUSへの応用が期待できる。

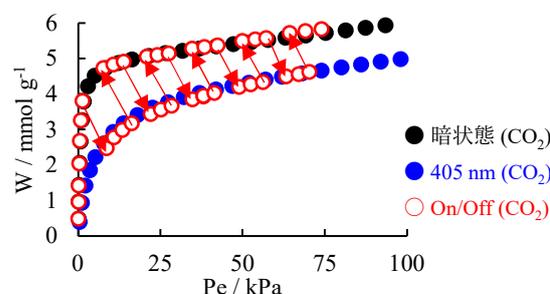


図2 ZnY01S03の暗状態と405 nmの光照射下、そして光照射のOn/OffにおけるCO₂吸着等温線

4. まとめ

すべての試料の-70°Cでの光照射での吸着測定において、ロンドン分散力が変化することでプラトー領域での吸着量が減少した。光照射下でのZnY01と紫外光領域の光照射下でのZnS導入FAUにおいて、細孔表面と吸着質分子間の相互作用が弱くなることがわかった。ZnS導入FAUが光のOn/Off制御によりCO₂吸着量が可逆的に変化した。本研究から、吸着において光応答性の現象が初めて明らかになった。さらに、この材料は、CCUSの吸着材として、DAC(direct air capture)への応用が期待できる。

5. 参考文献

- 1) 平尾一之ら, 無機化学 その現代的アプローチ, 東京化学同人, 2002, p.141.
- 2) N. Üzar and M. Ç. Arıkan, *Bull. Mater. Sci.*, **34**, 287–292 (2011).
- 3) F. Meneau *et al.*, *Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. B*, **199**, 499-503 (2003).
- 4) 村松雪乃, 静岡理科大学, 2014年度修士論文.
- 5) 庄野利之, 脇田久伸, 新版 入門機器分析化学, 三共出版, 1988, pp.9-10.
- 6) 千原秀昭ら, アトキンス物理化学要論(第7版), 東京化学同人, 2020, pp.426-428.
- 7) 佐藤勝昭, 半導体大辞典, 工業調査会, 1999, pp.1203-1204.
- 8) S. M. Seo *et al.*, *J. Porous Mater.*, **18**, 47-56 (2011).

イオン性界面活性剤の超音波分解の速度論解析*

Kinetic analysis of sonochemical degradation ionic of surfactants

石田 優香 †

Yuka ISHIDA

1. はじめに

液体に超音波を照射するとキャビティと呼ばれる微小気泡が形成し、臨界サイズまで成長した後、短時間で断熱圧縮崩壊をする。このとき発生する高温高压の化学反応場における、界面活性剤の分解反応についての研究報告は数多くあるが、界面活性剤分子の分子挙動とキャビティとの関係は未だに明確でないことも多い。その中でイオン性界面活性剤は、その界面活性と、蒸気圧が極めて低い性質により、キャビティの気液界面領域を反応場とすると考えられ、その分解反応から界面領域について考察することが可能である。我々の過去の研究では、界面活性剤の初期分解速度とミセルの関係や、ソノルミネッセンス(SL)強度に基づく数や温度などのキャビティ状態の検討から、界面活性剤分子とキャビティの相互作用について提案してきた。本研究では、イオン性界面活性剤の超音波分解から得られる速度定数 k について検討し、また、気固触媒反応に対する速度論である Langmuir-Hinshelwood 機構にこの分解反応を適用し、キャビティ界面領域におけるイオン性界面活性剤分子の挙動について考察した。

2. 実験

分解対象として用いる陽イオン界面活性剤 Benzyltrimethylammonium Chloride(BAC)の C₁₂~C₁₆ の水溶液を、15~250 μM ($M = \text{mol/L}$)でそれぞれ調製した。試料 60 mL を照射容器に入れ、30 分間バブリングを行い、容器内をアルゴン雰囲気にした。そして、20°Cの恒温水槽中に超音波振動子を設置し、周波数 200 kHz, 最大出力 200 W で超音波照射した。所定の照射時間でそれぞれ 2 mL ずつ採取し、HPLC で定量した。濃度の経時変化を基に初期分解速度を算出し、速度定数 k を求めるとともに、バルク初期濃度と初期分解速度の関係を Langmuir-Hinshelwood 機構に適用した。また、キャビティの状態について把握するため、高温場からの発光現象である SL の強度を各濃度の系において測定した。超音波分解の系と同じ濃度領域で、アルゴン雰囲気下にした 60 mL の試料を照射容器に入れ、暗室内で水温 20°Cの冷却水を還流させた水槽で周波数 200 kHz, 最大出力 100 W で超音波を 30 分照射した。SL 強度は光電子倍增管にて測定し、超音波照射直後の最大 SL 強度を測定値とした。

3. 結果と考察

濃度の経時変化から求めた初期分解速度を図 1 に示す。炭素鎖長に関係なくバルク初期濃度の増大とともに分解速度が上昇しているが、100 μM 付近に変曲点があることが分かる。これは、陰イオン性界面活性剤(LAS)の分解速度と同様である¹⁾。また、100 μM 以上の濃度域では、炭素鎖長が短いほど分解速度が速いが、25 μM 以下の低濃度域では炭素鎖長の長いほど分解速度が速い傾向を示した。これは、陰イオン界面活性剤とは異なる傾向であった。

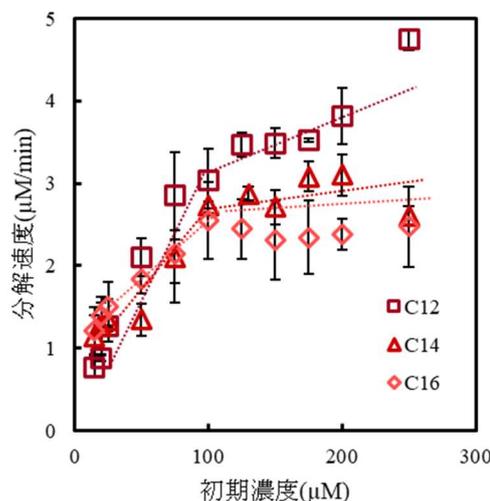


図 1. 各濃度の系における初期分解速度

この傾向の差が、電荷の違いによるものだと仮定し、気固触媒反応の速度論解析に用いられる

Langmuir-Hinshelwood 機構に適用した。バルク初期濃度と初期分解速度のそれぞれの逆数をプロットしたところ、どの界面活性剤でも高い直線性を示し、この速度論機構に当てはまることが確認できた。また、得られた近似曲線から求めた吸着脱離平衡定数 K と見かけの反応速度定数 k_{measure} を吸着脱離表 1 に示す。陽イオン界面活性剤の場合は、炭素鎖長

表 1. Langmuir-Hinshelwood 機構より算出した

surfactant	K [M^{-1}]	k_{pseudo} [M/min]
BAC C ₁₂	8523	6.5×10^{-6}
C ₁₄	31133	3.1×10^{-6}
C ₁₆	55130	2.6×10^{-6}
LAS C ₈	48000	3.4×10^{-6}
C ₉	6900	8.7×10^{-6}
C ₁₂	3300	12.8×10^{-6}

* 2023 年度修士論文概要

† 静岡理科大学 大学院理工学研究科 材料科学専攻

の増加に伴い平衡定数 K が大きく、見かけの反応速度定数 k_{pseudo} は小さくなる傾向を示した。これに対して、陰イオン界面活性剤の場合は逆の傾向が見られた。陰イオンでは、これらの序列について炭素鎖長が短い界面活性剤分子ほど吸着の活性化エネルギーが低いこと²⁾で説明してきたが、陽イオンでは活性化エネルギーよりも強い影響をもつ因子の存在が示唆された。また、これらの K と k_{pseudo} の値は界面活性剤の電荷の違いによらず、同じ負の相関の近似式に載ることがわかった。

界面活性剤濃度の超音波照射時間に対する経時変化について、擬一次反応として近似した式から反応速度定数 $k_{measure}$ を求めたものを図2に示す。一般的に、反応速度定数は反応物の種類にのみ依存し、濃度には依存しないはずであるが、バルク初期濃度とともに大きく変化していることが分かる。いずれの界面活性剤についてもバルク初期濃度の増大とともに低下し、150 μM 付近でプラトーに達しているように見える。予備的検討から高濃度(300 μM 以上)では、さらに減少し続けることが確認されている³⁾。前述のとおり、系内の界面活性剤濃度の上昇がキャビティ状態に影響を及ぼすことが考えられるため、反応速度定数 $k_{measure}$ のみによる考察は難しい。

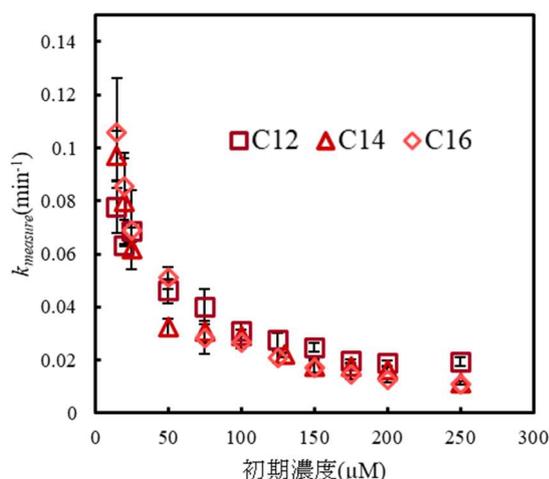


図2. 各濃度の系における反応速度定数 $k_{measure}$

そこで、キャビティ状態が反映される SL 強度の検討をしたところ、強度に違いはあるがどの炭素鎖長でも、100 μM までの低濃度域では一定値をとり、100 μM で増加し始め 250 μM でピークを迎えて、それ以上の濃度では減少することが分かった。キャビティ状態が、反応速度定数 k に与える影響を除いて考えるため、本研究では、キャビティ状態を直接的に反映する SL 強度によって、反応速度定数 $k_{measure}$ を除することで、正味の反応速度定数 k_{net} を評価した(図3)。反応速度定数 $k_{measure}$ ではプラトーであった濃度域も含めて初期濃度の増大とともに分解効率が単調減少することが明らかとなった。また、炭素鎖長が短いほど値は高くなり、初期分解速度と同様の傾向を示した。Langmuir 機構で算出したキャビティ表面の占有率 θ では、炭素鎖長が長いほど大きい値を示したことから、キャビティ表面の占有率が大きくなるほど正味の反応速度定数は

低下することがわかった。このことから、キャビティ表面の吸着分子間に分子間相互作用が生じて、反応効率が低下していると考えられる。

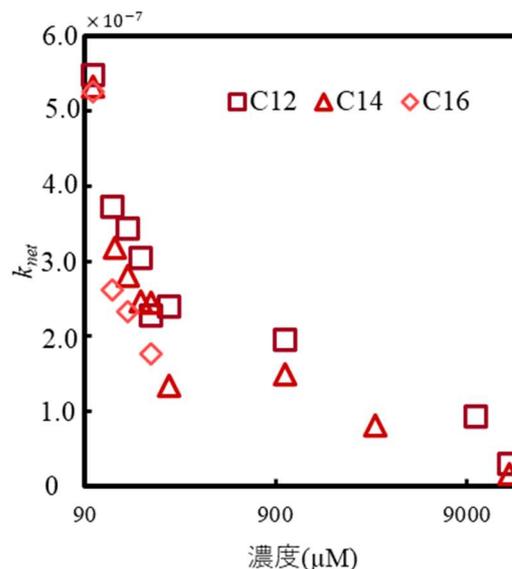


図3. 各濃度の系における正味の反応速度定数 k_{net}

4. まとめ

本研究ではイオン性界面活性剤の超音波分解について、Langmuir-Hinshelwood 機構速度論モデルによる速度論解析とキャビティ状態の寄与を除いた正味の反応速度定数 k_{net} について検討した。低濃度域における初期分解速度について、電荷の違いにより炭素鎖長の影響が異なることが分かった。この電荷による違いは、Langmuir-Hinshelwood 機構速度論解析の結果にも表れた。吸着脱離平衡定数 K は、BAC では炭素鎖長が長いほど大きい値を示し、LAS とは逆の傾向を示した。これらの結果から、キャビティの表面電荷や界面活性剤分子の電荷間の相互作用、キャビティ表面に吸着した界面活性剤分子間の相互作用の存在が示唆された。また、反応効率を示す反応速度定数 $k_{measure}$ は、バルク初期濃度の増加とともに減少するが、ある濃度域では一旦プラトーになることがわかった。これは、キャビティ状態が変化するためと考え、キャビティ状態が反映される SL 強度で除した正味の反応速度定数 k_{net} を求めたところ、初期濃度の増加とともに単調減少することがわかった。 k_{net} は、速度論解析から算出したキャビティ表面の占有率が大きいほど低い値を示したことから、キャビティ表面上の吸着分子間に相互作用が働くことが考えられる。本研究で得られた知見は、キャビティの表面電荷および吸着分子挙動について考える上で重要な知見である。

参考文献

- 1) B. Nanzai, K. Okitsu, N. Takenaka and H. Bandow, *J. Phys. Chem. C*, 113, 3735-3739 (2009).
- 2) Y.C.Lee, K.J.Stebe, H.S.Liu and S.Y.Lim, *Colloid.Surface A*, 220, 139-150(2003).
- 3) 本田兼吾, 2022 年度静岡理工科大学修士論文

PVA ハイドロゲルを用いた単一雨滴中の硝酸塩定量法の開発*

Development of a method for determination of nitrate in single raindrops using PVA hydrogel

表田健臣 †

Kenshin OMOTEDA

1. はじめに

一般的に、雨や霧などの湿性沈着物に含まれている成分の定量分析は、採取容器に溜めたサンプルに対して行われるため、濃度や成分組成が時間的、空間的に平均化される。しかしながら、雲凝結核成分や水分量によって沈着成分や雨滴径は雲滴ごとに異なることが予想される。このため、一滴ごとの濃度や組成の情報は、雲核形成過程や、雲滴成長過程の詳細解明にとって重要である。雨一滴を分析する手法にはラマン分光法を用いた方法などが報告されている¹⁾。しかし、従来法では大掛かりな実験装置を用いることが多いため野外サンプリングへの応用は難しい。

そこで我々は、雨中の成分と沈殿生成する溶質をあらかじめ内包させたゲル薄膜上に雨滴を採取することで、生成した沈殿画像のピクセル数から雨中の硫酸塩濃度を見積もる簡便な新規定量法について検討してきた²⁾。本研究では、硫酸塩と並んで湿性沈着物の酸性化に寄与する人為起源の無機イオンとして硝酸塩に着目し、硝酸イオンと選択的に反応し、沈殿生成するニトロンを内包することができる PVA ハイドロゲルの作製条件について検討した。

2. 実験内容

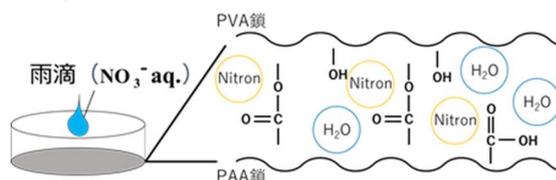
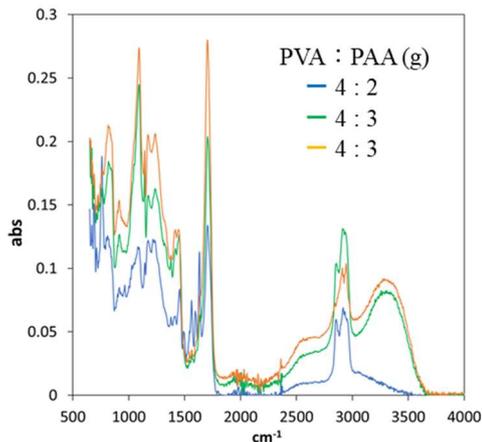


図1 ニトロン含有薄膜の概要

ニトロン(C₂₀H₁₆N₄)は水に難溶であるが、酢酸には特異的に可溶であることが知られている。そのため、カルボキシ基を持つ高分子であるポリアクリル酸 (PAA)と脱水縮合により架橋するポリビニルアルコール(PVA)から作製したゲル薄膜を硝酸イオンの採取ツールであるニトロン含有薄膜として用いた。内部電解質として5 mMのニトロンを加えたゲル溶液 100 mLを調製し、ゲル溶液をシャーレに加え 135°Cで加熱することで脱水縮合させた。ニトロン含有薄膜において、膜の親水性の向上が雨滴の浸透と沈殿生成に重要であると考えており、本実験では、FT-IR と TG-DTA を用いた PVA と PAA 濃度最適化、ゲル膜厚、架橋時間を検討し、作製したゲル薄膜に硝酸ナトリウム水溶液を疑似雨滴として滴下することで、沈殿生成物を観察した。

3. 結果・考察



官能基名	吸収帯		
カルボン酸	590-700 cm ⁻¹	1690-1740 cm ⁻¹	2500-3300 cm ⁻¹
	(O-C-O変角)	(C=O伸縮)	(O-H伸縮)
アルコール	1015-1200 cm ⁻¹	3200-3550 cm ⁻¹	3600-3700 cm ⁻¹
	(C-OH伸縮)	(O-H伸縮)	(O-H伸縮)

図2 FT-IR を用いた PVA と PAA の含有量による残基量測定

図2にゲル薄膜のFT-IRの分析結果を示す。モノマーの組成比を変えることでゲル薄膜内に存在する官能基の量を調整できることから、PVAのヒドロキシ基とPAAのカルボキシ基の含有量をモノマー比率に基づいて算出し、試料を調製した。液滴の浸透にはゲル薄膜の含水量が重要であると予想される。そこで、ニトロンを含まないPVAとPAAのみの系において、それぞれのモノマー含有量がゲル薄膜の特性に与える影響について調査した。図3より、最初の低下の傾きはPAAの量によって異なることが分かる。ハイドロゲル内に存在する水分子には架橋構造中に束縛されておらず、一般的な水分子と同じ性質をもつ自由水と、架橋構造中に強く結合し、一般的な水分子とは状態変化のしやすさが異なる構造水がある。TGの最初の低下はゲル中の水の蒸発を示しており、構造水の割合が多くなるとゲル中に強く束縛されることから減少量が減ると予想され、PAAの含有量はゲル中の自由水と構造水の割合を支配

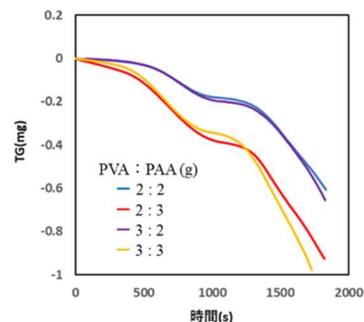


図3 PVA と PAA の含有量による TG への影響

* 2023 年度修士論文概要

† 静岡理科大学 大学院理工学研究科 材料科学専攻

配すると考えられる。

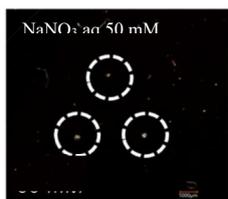


図4 PAAを過剰量用いたゲル薄膜(PVA:PAA=2.7 g:12.0 g, OH基:COOH基=0.39:1.00)に擬似雨滴を滴下

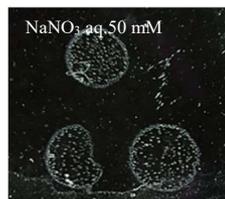


図5 OH基の比率を高くしたゲル薄膜(PVA:PAA=4.0 g:3.0 g, OH基:COOH基=2.24:1.00)に擬似雨滴を滴下

外部電解質を沈殿させるためには、各イオン濃度の積がニトロン硝酸塩の溶解度積を上回る必要があり、硝酸イオンの検出感度向上のため、ニトロンを溶媒和させるPAAの存在比をあらかじめPVAよりも高くすることでニトロン濃度を増加させた。外部電解質として硝酸ナトリウム水溶液を滴下して沈殿生成を確認したところ、中心部に凝集して析出した白色沈殿が確認でき(図4)、反応による沈殿生成ではなく、乾燥によって析出したと考えられる。これは、疎水的な薄膜と液滴との親和性が低く、液滴周囲から乾燥し、外部電解質の濃度が、徐々に上昇することで起こったと考えられる。次にニトロンと親和するPAAの量を減らし、親水性を支配すると考えられるPVAの量を増やした系を用いた(図5)。図4とは異なり、液滴周囲に白色沈殿が広がって分布していることが分かる。これはコーヒリング現象と呼ばれており、液滴と薄膜の接触線の方が液滴の頂点よりも蒸発速度が高いため外向きの毛管流が起こることによる³⁾。この現象には、液滴の三相接触線が乾燥に伴って変化しないピン止め効果が重要である。この結果から液滴と薄膜の親和性が上がっていることが予想されたが、液滴がゲル薄膜内に浸透したことは確認されない。前述の結果より、PAA比率を高くした場合、ニトロンが疎水的な有機化合物であるため、ゲル薄膜内の網目構造に存在する自由水が多くなり不安定化しやすく加熱過程で蒸発する。そのため、ゲル薄膜の含水量が減少するとともに液滴との親和性が低くなりPAAの量が多い場合で液滴が浸透せず、乾燥による析出が確認されたと考えられる。

これまでの本研究室の報告から、液滴の浸透性はゲル薄膜の膜厚に依存することがわかっている。そのため、膜厚の異なるゲル薄膜を作製し、硝酸ナトリウム水溶液を滴下することで沈殿生成の違いについて検討した。1 mMの硝酸ナトリウム水溶液を滴下した際には液滴がゲル薄膜内に浸透し、乾燥析出は確認されなかった。硝酸ナトリウム濃度を100 mMまで上昇すると白色沈殿の生成が見られたが、膜厚の増加とともに沈殿量は減少した(図6)。これは膜厚が厚くなることで深さ方向への液滴の浸透が促進されるため、外部電解質である硝酸ナトリウムの希釈が起こったと考えられる。

次に、ゲルの架橋度がゲル薄膜内の残基量に影響を与えることから、最適な架橋時間について検討した。架橋時間が短い場合では、架橋度が低くなり、架橋部位に保持され

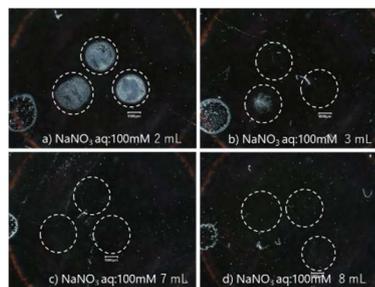


図6 ゲル膜厚を変化させた場合の白色沈殿の観察 (a: ゲル溶液量 2 mL, b: ゲル溶液量 3 mL, c: ゲル溶液量 7 mL, d: ゲル溶液量 8 mL)

る構造水が少なくなることから硝酸ナトリウムがゲル薄膜内部に拡散できず、滴下した液滴がそのまま乾燥析出した。さらに、架橋時間が短い場合、シャーレ上の場所によって架橋状態が不均一なゲル薄膜となった。熱の伝わりにくいゲル中心部では架橋度が低くなる。逆に、架橋時間が長い場合、ゲル薄膜の疎水化が進んでおり、リング状の沈殿物が確認された。ニトロンと反応しない硫酸ナトリウム水溶液を滴下することで液滴の浸透性を確認したところ架橋時間が1時間のゲル薄膜で外部電解質がゲル薄膜内に浸透していることが確認され、これに対して、硝酸ナトリウム水溶液を滴下した際、粒状に結晶成長した白色沈殿が確認されたことから(図7)、1時間を最適な架橋時間とした。

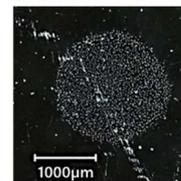


図7 60分架橋したゲル薄膜にNaNO₃ aq 60 mMを滴下

まとめ

雨一滴中の硝酸塩を定量するためのゲル薄膜組成や作製条件について検討した。その結果、PVAとPAAの組成比や含有量、架橋時間によってゲルの親水性や架橋度が変化した。これらのことからゲル薄膜内の網目構造に保持される構造水が液滴の浸透性を向上させることが示唆された。これに対し、自由水が疎水的なニトロンとゲル薄膜内に存在すると熱力学的に不安定化し、蒸発しやすくなる。また、構造水の減少により、液滴が親和しづらく、乾燥による析出が確認された。さらにゲル薄膜の膜厚が厚い場合では、深さ方向による拡散により溶液の希釈効果が働いたため、上記の条件に加えて膜厚も最適化する必要がある。

謝辞

本実験は、小土橋陽平准教授に多くのご助言をいただきました。心より感謝申し上げます。

文献

- 1) H. Yoo, H. Lee, C. Park, D. Shin, C-U. Ro, *Anal. Chem.*, **2022**, *94*, 13028.
- 2) B. Nanzai, Y. Goto, Y. Ishida, M. Igawa, *Anal. Sci.* **2019**, *35*, 1263.
- 3) H. Hu, R. G. Larson, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*, 7090.

水/イオン液体/ガラス三相系の界面化学特性に及ぼす水相添加溶質の影響*

Effect of aqueous phase-added solutes on the interfacial chemical properties of water/ionic liquid/glass three-phase systems.

白井 将登 †
Masato SHIRAI

1. はじめに

アクティブマターと呼ばれる外力を必要としない自律移動体の中でも、化学反応を駆動力としたアクティブマターは、生命体のように化学エネルギーを力学的エネルギーに直接変換するため、大きな関心が寄せられている。我々がこれまでに報告してきた界面活性剤水溶液中の自走油滴現象は、ガラス基板に吸着している陽イオン界面活性剤と、油滴中の陰イオン種との会合反応による油滴周囲の界面張力変化にともなう脱濡れ現象によって起こることが分かっている。また、極性が高い油滴溶媒ほど走行速度が大きくなることが明らかとなった。しかし、極性の高い溶媒は水相と相互溶解するため、水中で液滴系を形成することが難しい。本研究では、極めて高極性で、かつ水に難溶性の液体であることから「第3の液体」と呼ばれる常温溶解塩(イオン液体(IL))を液滴溶媒として新たに提案する。油滴系における脱濡れ現象に基づく自走機構を考慮し、様々な水相中におけるガラス基板上のILの濡れ性について検討した。また、ILの系統や炭素鎖長の影響についても検討した。

2. 実験方法

水相として、1 mM に調整したアンモニウム系陽イオン界面活性剤の BSAC (Benzyltrimethylstearyl ammonium Chloride $pK_a=9.25$)とイミダゾリウム系陽イオン界面活性剤の HMIC (1-Hexadecyl-3-methylimidazolium Chloride $pK_a=7.1$)の水溶液をそれぞれ用いた。また、NaOH を用いて水相を pH10 に調整した系についても検討した。イオン液体(IL)として、共通の陰イオン種を対イオンにもつアンモニウム系 IL の A(4,4,4)、A(8,8,8)と、イミダゾリウム系 IL の I(0,4)、I(0,12)を用いた。図1に例示として、methyltri-n-octylammoniumbis(trifluoromethanesulfonyl)imide ; A(8,8,8) と 1-butyl-3-methylimidazoliumbis(trifluoromethanesulfonyl) imide ; I(0,4)の構造を示す。()内の数値は、側鎖であるアルキル基の長さをそれぞれ示している。水相中に 1.3 mm×3.5 mm×19.5 mm のガラス基板を設置した(図2)。ガラス基板上に IL を滴下し、接触角計(協和界面科学 Drop Master DM-501)と解析ソフトウェア FAMAS を用いて、各系における IL の動的接触角(15 分間)を測定した。また、界面活性剤水溶液と IL の界面の状態について検討するため、各水相内で IL の懸滴を作製し、上記の測定装置を用

いて、動的界面張力(5 分間)を測定した。

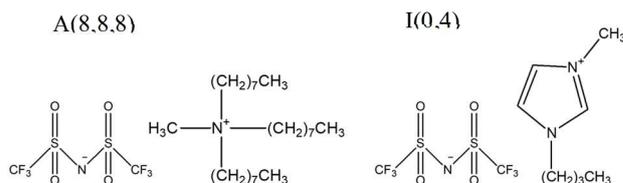


図1 本研究で用いた IL と命名法の例

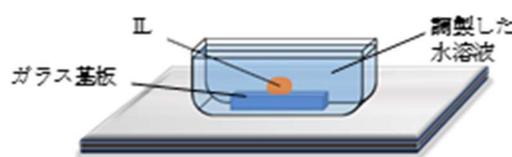


図2 接触角測定装置の模式図

3. 結果と考察

図3に超純水、HMIC(pH5.8)、HMIC(pH10)のそれぞれの水相中における、アンモニウム系 IL とイミダゾリウム系 IL の着滴直後と 15 分後の接触角を示す。いずれの HMIC 水溶液中においても、炭素鎖の長い IL のみ時間経過によって接触角の顕著な減少が見られた。BSAC 水溶液中においても同様の傾向が見られた。これは、IL の炭素鎖とガラス基板に吸着している陽イオン界面活性剤の炭素鎖との間に生じる疎水性相互作用により、IL がガラス表面に親

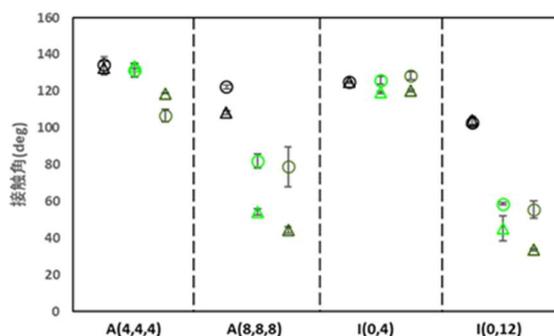


図3 各水溶液中における IL の接触角 (○: 初期, △: 15 分後) n=3~5 (黒: 超純水、黄緑: HMIC 水溶液(pH5.8)、緑: HMIC 水溶液(pH10)) 和することで接触角が減少したためと考えられる。炭素鎖

* 2023 年度修士論文概要

† 静岡理科大学 大学院理工学研究科 材料科学専攻

が長い IL の接触角の経時変化は、BSAC 水溶液(pH5.5) 中よりも HMIC 水溶液(pH5.8)中の方が大きかった。この違いは、ガラス基板上における界面活性剤の吸着状態に依存すると考えられる。また、水相 pH の影響についても検討した。予備の実験より、空气中におけるガラス基板への界面活性剤水溶液の接触角は、塩基性条件では増大する結果が得られた。界面活性剤はガラス基板に対して静電吸着しているため、水相が塩基性条件になることで界面活性剤が非解離状態になり基板に対する静電吸着による親和性が減少したと考えられる。これにより、水相に比べて IL のガラス基板に対する親和性が優勢となり、接触角は小さくなると考えられる。接触角の経時変化を測定する中で、各界面活性剤水溶液中において、A(4,4,4)を用いた系でのみ自走現象が確認された。これまでの油滴系の研究結果から、脱濡れ(接触角が大きくなる)条件において自走現象が起こりやすいことが分かっていることから、A(4,4,4)のみ自走した要因のひとつとして、他の系よりも接触角が高いことが関係していると考えられる。BSAC 水溶液(pH5.5)、BSAC 水溶液(pH10)、及び HMIC 水溶液(pH5.8)中では、間欠的の走行が見られ、HMIC 水溶液(pH10)中のみ連続的の走行が見られた。図4に連続的の走行した時の接触角の経時変化を示す。A(4,4,4)の自走時においても、濡れ(接触角が小さくなる)現象と脱濡れ(接触角が大きくなる)現象が繰り返し起こっていることが確認された。これまでの研究から、液滴の自走現象には、濡れ現象と脱濡れ現象の繰り返しが重要であることが分かっている。しかし、油滴の自走現象は、油滴内の溶質(陰イオン)とガラス基板に吸着した界面活性剤分子(陽イオン)がイオン会合反応することで、界面活性剤の脱離が引き起こされ、これに伴う界面自由エネルギー変化により、濡れ現象と脱濡れ現象が繰り返され、自発的の走行をしていた。これに対して、本研究における IL には、溶質を加えていないため、これまでの走行メカニズムとは異なる機構が考えられる。

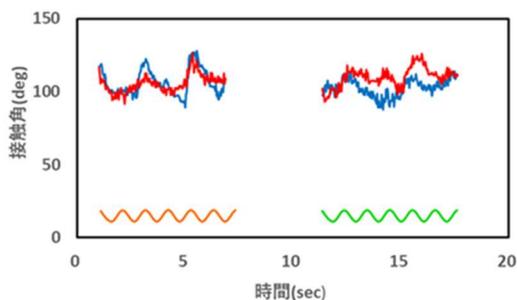


図4 A(4,4,4)の連続的の走行時における接触角の経時変化 (—: 接触角(左) —: 接触角(右) —: 左走行 —: 右走行)

自走現象に対する水相中の界面活性剤の種類と水相 pH の影響を検討するため、各系の動的界面張力を測定した。一般的に平衡状態の動的界面張力には変化が見られないが、自走が見られる系の動的界面張力では変化が見られた。

この界面張力の変動幅を「界面張力の揺らぎ幅」として図5に示す。界面張力の揺らぎ幅について、いずれの水相系でも超純水の系よりも揺らぎ幅が大きいことが分かった。このことから、水相成分によって IL/水相の界面が不安定化していることが示唆された。この界面張力の揺らぎがILの自走現象のトリガーとなっていると考えられる。

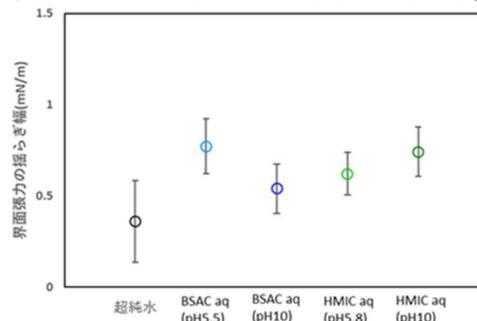


図5 各水相系における A(4,4,4)の界面張力の揺らぎ幅 n=7

また、水相への添加溶質である無機イオン種の影響を詳細に検討するため酸、塩基だけでなく、カチオン種もしくはアニオン種のみを系統的に変化させた塩の水相系においても同様の実験をした。いずれの水相系においても、濃度の増加とともに IL の水相中の接触角は増大したが、イオン種による大きな差は見られなかった。しかし、塩の水相系では、添加溶質濃度による界面張力の揺らぎ幅に差は見られなかったのに対して、酸、塩基の水相系では差が見られた。このことから、界面に及ぼす影響として塩よりも酸、塩基の方が大きいと考えられ、ILを構成するイオンのIL/水界面における解離状態が変化する可能性が示唆された。

4. まとめ

ILの炭素鎖長や水相添加溶質の種類によって水相内ガラス基板上のILの接触角に差が見られた。一連の結果から、接触角はガラス表面に対するILの付着力や水相添加溶質の吸着状態に影響されると考えられる。また、水相中のILのガラス基板への濡れ性は、周囲の水相のガラス基板との親和性に強く影響されることが示唆された。A(4,4,4)を用いた系でのみ連続的の走行が見られた。連続的の走行した時の接触角の経時変化から、濡れ現象と脱濡れ現象が繰り返し起こっていることが確認された。また、各水相系におけるILとの界面張力の揺らぎ幅は、周囲の水相成分により界面の不安定化が示唆された。これらの結果から、自走するには、「高い接触角」、「濡れと脱濡れの繰り返し」、「界面の不安定性」の3つの要素が重要であると考えられる。

文献

1) B. Nanzai, M. Kato and M. Igawa, *Colloids and Surface. A*, **504**, 154 (2016).

有機溶媒中の超音波反応場におけるソノルミネッセンス強度 とキャビティ温度に対する生成ラジカルの影響*

Effects of generated radicals on sonoluminescence intensity and cavity temperature
in ultrasonic reaction fields in organic solvents

増田 勇介 †

Yusuke MASUDA

‡

1. 背景

有機溶媒中の超音波反応場は、溶媒自体の分解生成物が複雑であることや、その分解生成物の超音波キャビティへの影響が大きいことから解明の余地を多く残している。我々は、ガス状炭化水素の生成量から、メチルラジカル再結合(MRR)法を用いて見積もったキャビティ温度と、キャビティ圧壊時に放出されるソノルミネッセンス(SL)強度との間に正の相関がみられることを報告したが、中でもベンジルアルコールに超音波照射した場合、その蒸気圧に比してキャビティ温度やSL強度が高くなる結果が得られた。また、照射容器内の雰囲気ガスを調整後に静置することでSL強度が変化するという結果が得られた。この変化は溶媒の種類に依存しており、直鎖アルカンでは減少するのに対し、脂肪族アルコールでは増加するという傾向がみられた。本研究では、ベンジルアルコールの系における特異的に高いキャビティ温度や、雰囲気ガス調整後の静置時間によるSL強度変化が、超音波照射によって生成されるラジカル種の違いに起因するという仮説を立て、ESRを用いてラジカルの定性と定量を行うことで、有機溶媒中のSL強度とキャビティ温度に対する生成ラジカルの影響について検討した

2. 実験方法

超音波照射対象として直鎖アルカン(hexadecane、tetradecane、dodecane、decane、octane)、脂肪族アルコール(1-nonanol、1-octanol、1-heptanol、1,4-butanediol、1,3-propanediol)及びベンジルアルコールを照射容器(55 mmφ、底厚1 mm)にそれぞれ60 mL取った。雰囲気ガスとしてアルゴンを100 mL/minで30分間バブリングした。その後、25°Cの恒温水槽中にて、溶媒ごとに所定時間で静置後、暗室内に設置した超音波照射装置(200 kHz、100 W)を用いて10分間超音波照射し、光電子増倍管でSL強度(200~700 nm)を測定した。SL強度測定後、GC-FIDを用いて照射容器の気相ガス試料について炭化水素生成物の測定を行い、エタン、エチレン、アセチレンの生成比からMRR法によってキャビティ温度を見積もった。また、静置によるラジカル生成への影響を確認するため、前述と同様の系で10分間超音波照射し、電子スピン共鳴装置(ESR)を用いて、

生成したラジカルの定性と定量を行った。スピントラップ剤として、20 mMのDMPO(5,5-Dimethyl-1-pyrroline N-Oxide; 純度97.0%以上)を用いた。ESRスペクトルのシミュレーション解析にはeasyspinパッケージを用いてMatlabで行った。

3. 結果・考察

超音波照射後のベンジルアルコールについて、ESRを用いた生成ラジカルの測定結果を図1に示す。ESR測定の測定データ(青)と、easyspinによるシミュレーション結果(赤)が概ね一致していることから、ベンジルアルコールへの超音波照射によってベンジルラジカル”1”とヒドロキシラジカル”2”が生成することが確認できた。ベンジルラジカルは共鳴安定性を有するラジカルであり、再結合による炭化水素ガスの生成が抑制されることで、他の溶媒と比してキャビティ内部の比熱比が高い状態が維持される。これにより、キャビティ温度とキャビティ内の比熱比との関係(Neppirasの断熱圧縮式)²⁾から、ベンジルアルコールの系では蒸気圧に比して、特異的な高温反応場が形成されると考えられる。

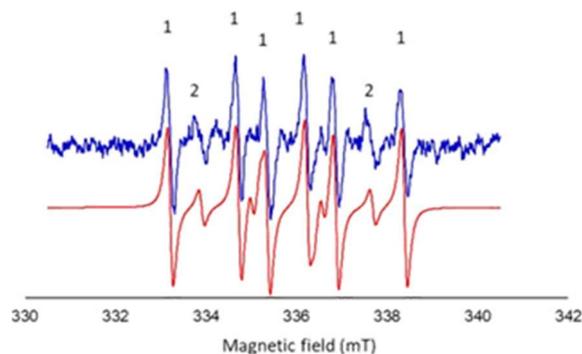


図1 ESR測定の測定データ(青)と
easyspinによるシミュレーション結果(赤)
“1”ベンジルラジカル、“2”ヒドロキシラジカル

ベンジルアルコール、tetradecane、1,3-puropanediolの各系について、各溶媒の雰囲気ガス調整後の静置時間とラジカル生成量及びSL強度の関係をそれぞれ図2、図3、図4

* 2023年度修士論文概要

† 静岡理科大学 大学院理工学研究科 材料科学専攻

‡

に示す。主な生成ラジカルとして、ベンジルアルコールではベンジルラジカル、tetradecane ではアルキルラジカル、1,3-propanediol ではヒドロキシラジカルが確認されたことから、これらのラジカル種をそれぞれ定量の対象とした。図2、図3について、ベンジルアルコールと tetradecane の系では、静置時間の経過に伴ってベンジルラジカルやアルキルラジカルの生成量が減少する傾向がみられ、SL 強度も同様に低下する傾向が確認された。この要因として、静置による気泡核内部への溶媒の揮発が考えられる。バブリング直後は溶媒中の気泡核の内部が溶存ガスであるアルゴンによって満たされているが、静置時間の経過に伴い気液平衡に向かって溶媒が揮発する。キャビティ内の溶媒分子が増加すると、ラジカル生成量が增大する「正の因子」として働くことが考えられる。しかし、ベンジルアルコールと tetradecane の系では、溶媒分子によりキャビティ内の比熱比が低下し、SL 強度の低下からも分かるように崩壊時のキャビティ到達温度が低下したことで、ラジカルの生成量を減少させる「負の因子」が大きく働いたと考えられ

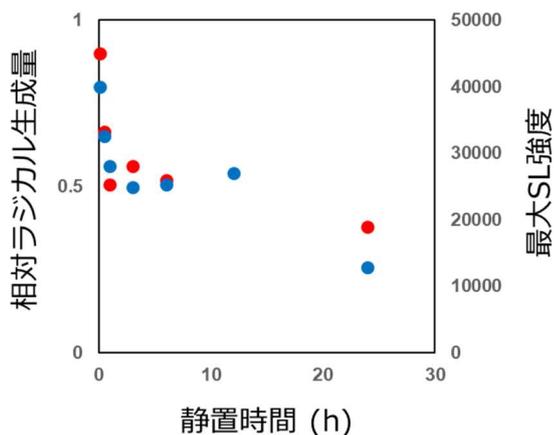


図2 静置時間経過に伴うラジカル生成量及びSL強度変化

●相対ラジカル生成量、●最大SL強度
(ベンジルアルコール)

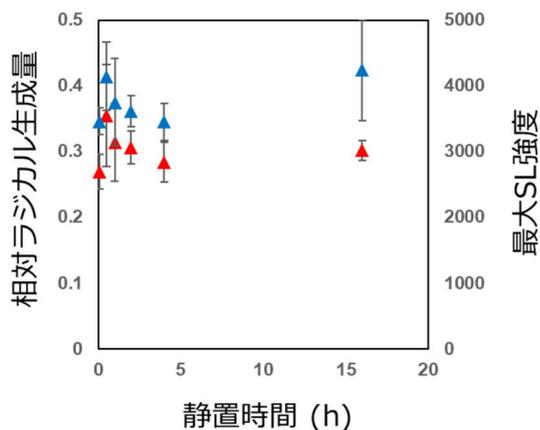


図3 静置時間経過に伴うラジカル生成量及びSL強度変化

▲相対ラジカル生成量、▲最大SL強度
(tetradecane)

る。

次に図4について、1,3-propanediolの系ではヒドロキシラジカルの生成量が静置時間の経過に伴って増加し、極大値を迎えた後に減少する傾向がみられ、SL強度についても同様の変化がみられた。この生成量変化についても、静置時間の経過に伴う溶媒の揮発によって説明できる。静置時間が経過し溶媒の揮発量が增大すると、比熱比の低下による「負の因子」が、静置によって気泡核内の溶媒分子が増加する「正の因子」を上回り、キャビティ温度の低下とともに、ラジカルの生成量が減少に転じたと考えられる。このヒドロキシラジカルの励起発光がSL強度に強い影響を与えているため、ラジカル生成量とSL強度で同様の変化がみられたと考えられる。ヒドロキシラジカルがキャビティの高温反応場によって励起発光することは、既に報告されている³⁾。ラジカル生成量に及ぼす「正の因子」と「負の因子」の大小関係を決定づける要因については明らかになっていないため、さらなる検討が必要である。

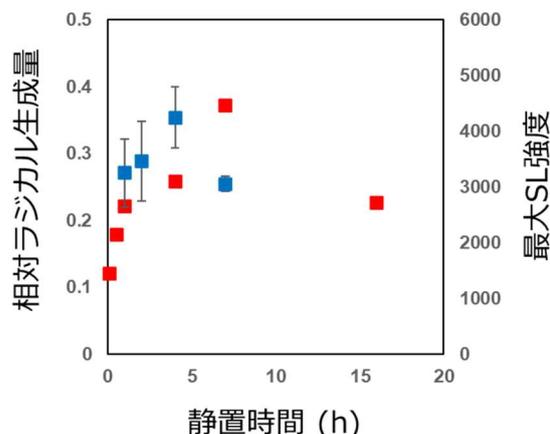


図4 静置時間経過に伴うラジカル生成量及びSL強度変化

■相対ラジカル生成量、■最大SL強度
(1,3-propanediol)

謝辞

本研究はENEOS株式会社との共同研究として行われました。同社潤滑油カンパニーの八木下和宏氏、置塩直史氏に深く感謝いたします。また、実験を行うにあたり多くのご助言を頂きました脇川祐介講師に感謝申し上げます。

Reference

- 1) 望月彬光「超音波キャビテーション温度とソノルミネッセンス強度に及ぼす溶媒物性の影響」, 静岡理科大学 修士論文., 2021.
- 2) Neppiras. E. A, Phys. Rep., 61 (1980) 159.
- 3) Y. T. Didenko, S. P. Pugach, J. Phys. Chem., 98 (1994) 9742.

3. 機器利用状況

1. 学内利用状況

令和5年度は、計1639件（機器利用した研究室数: 20研究室）の学内機器利用がありました。

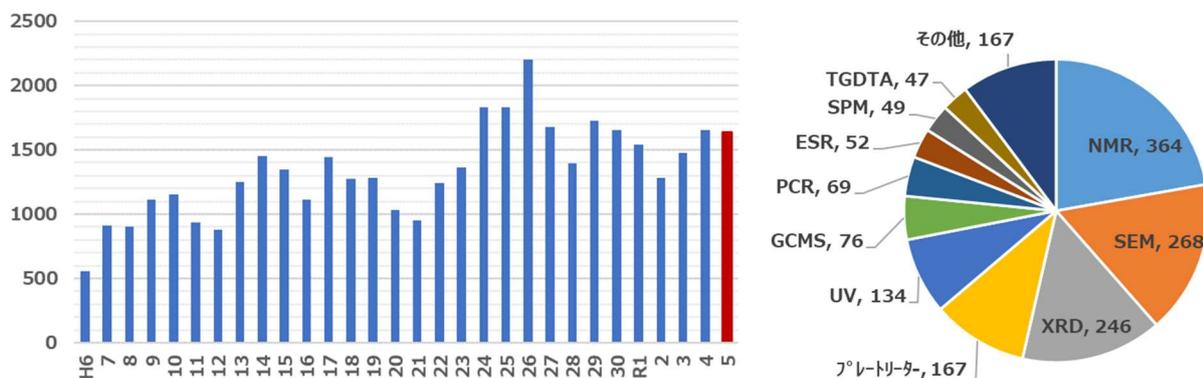


図1 (a) 学内利用件数の推移

(b) 機器別利用状況

2. 学外利用状況

令和5年度は、計233件（機器利用した事業所数: 35事業所）の学外機器利用がありました。

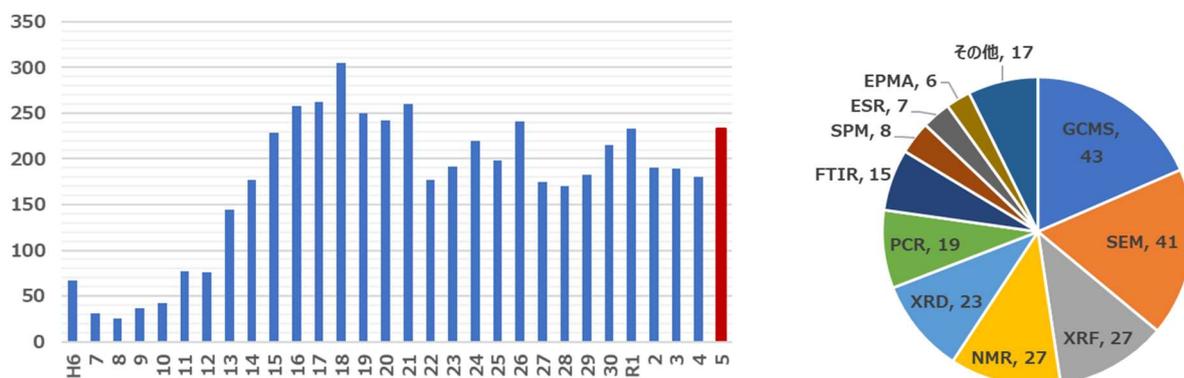


図2 (a) 学外利用件数の推移

(b) 機器別利用状況

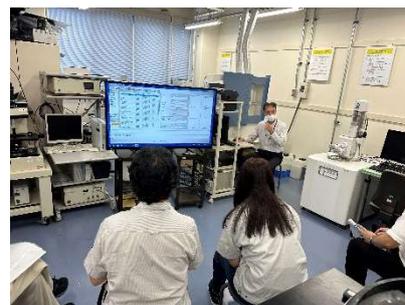
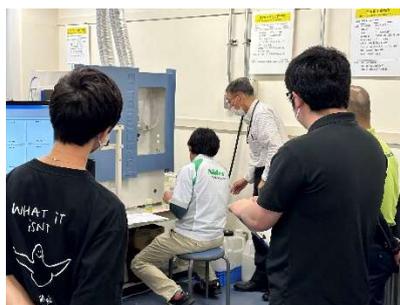
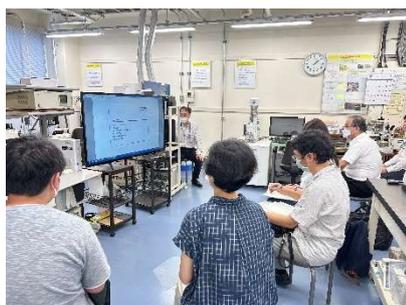
4. 機器分析講座

静岡理科大学 先端機器分析センターでは、平成4年度から、学内の研究者や学生だけでなく、地域の技術者を対象とした機器分析講座を開催しております。本年度は、株式会社日立ハイテクサイエンスの夏井克己様を講師としてお招きし、「ICP 発光分光分析の基礎」と題して、実習中心の講義を行いました。

日時	令和5年9月20日（水） 10時00分-15時00分
会場	静岡理科大学 先端機器分析センター102室
講師	株式会社 日立ハイテクサイエンス 夏井克己 氏
参加	学外参加者 8名/学生 3名

ICP 発光分光分析は、元素分析手法の一つであり、材料開発、生産技術、品質保証など工業分野での利用から、環境保全、食の品質管理に至るまで、多岐にわたる分野で活用されています。当センターが保有する SPECTRO 社製の ICP 発光分析装置「SPECTROBLUE」は、約 70 種類の元素を一斉に測定できることに加えて、各元素について ppb オーダーの検出が可能であるため、試料中に含まれる微量の無機成分分析に極めて有効です。

講習会当日は、学外から本学卒業生を含む 8 名の方にご参加いただきました。講義では、夏井様による装置原理の解説を皮切りに、装置を使用した定量測定のデモンストレーションを実施しました。各参加者にはその後、測定から解析に至る一連の流れを実際に体験していただきました。



講習会当日の様子

編集後記

先端機器分析センターに着任してから3年が経過しました。昨年度は脇川職員が教員として理工学部
に異動し、新たな職員を迎えての1年目でしたが、何とか1年間運営できたかと思います。コロナ体制
からの本格的な転換を迎え、学内外の利用者数がコロナ前の水準まで戻ってきており、たいへん喜ばし
く思っています。設備面では、蛍光顕微鏡の導入、PL絶対量子収率測定装置の運用開始など、研究・教
育支援の充実を図ってきましたが、反面、装置の不具合・修理対応が多くなってきたのもまた事実です。
研究支援施設としてのセンターの役割を継続するために、持続可能な体制づくりに励んでいく所存です。
今後ともセンター運営にご支援・ご協力のほど宜しくお願い申し上げます。

小泉

本年度から、先端機器分析センターの技術職員に着任しました菅澤です。本年度も多くの方にセンタ
ーをご利用いただき誠にありがとうございました。1年目ということもあり、装置の操作方法に関して
すぐにお答えできないこともありましたが、操作指導を通じて私自身装置に関する理解を深めることが
でき、実り多い1年となりました。着任前は、学内ユーザーが利用者の中心かと考えていましたが、実
際には多くの企業の方々にセンターの設備をご利用いただいております。センターが学内外の多くのユーザ
ーにとって重要な役割を果たしていることを実感いたしました。今後も、センター機器の管理と測定支
援を通じて、皆様の研究推進に寄与できるよう努めて参りますので、引き続きよろしくお願ひいたしま
す。

菅澤



静岡理科大学・先端機器分析センター

<http://www.sist.ac.jp/kiki>

TEL: 0538-45-0175

e-mail: kiki@sist.ac.jp

〒437-8555 静岡県袋井市豊沢 2200-2