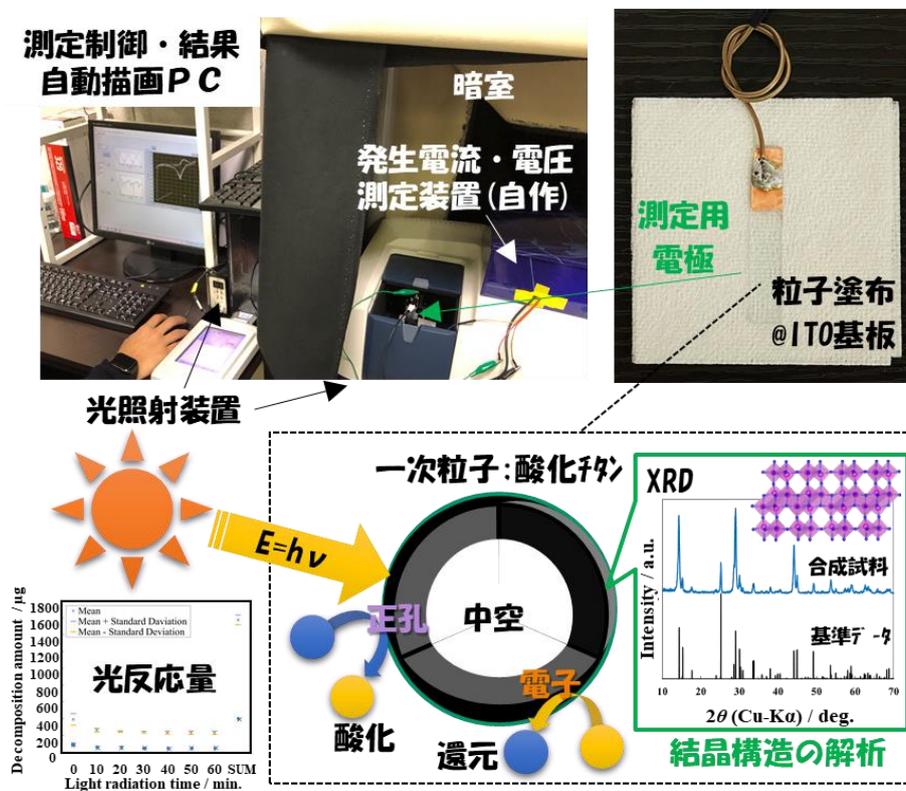


静岡理科大学 先端機器分析センター

令和4年度利用報告書



発電と蓄電を可能とする酸化チタン微粒子の光触媒反応性評価

(上: 光触媒反応性評価システム、右上: 光触媒反応測定用電極、下: 光触媒反応の概略と測定対象粒子の形状・結晶構造、電気電子工学科 東城研究室)

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 齋藤明広	P. 1
1. 研究紹介	P. 2
2. 修士論文研究報告	P.34
編集後記	

巻頭言

2019年度からの4年間、先端機器分析センターのセンター長を務めさせていただきましたが、今年度末で退任いたします。これまでありがとうございました。4年間を振り返りますと、皆様のご協力と本センターの専任教職員の尽力によって何とか機器分析の環境を維持できたように思います。

センター長着任初年度の1月（2020年1月）に、日本国内で初めての新型コロナウイルス感染者が確認されました⁽¹⁾。その後、非常事態宣言やまん延防止等重点措置などの状況に応じて、本センターでの学外機器利用の受入れを中止させていただいた期間が4回ありました。コロナ禍の初期の2020年3月11日～31日と同年4月17日～5月30日の2回、静岡県に緊急事態宣言が発令された2021年8月19日～9月28日、そして、まん延防止等重点措置が適用された2022年1月27日～3月21日です。コロナ禍の中、現在に至るまで、学外機器利用は条件付きで受け入れています。スケジュール調整で学外利用の皆様にはご迷惑をおかけしていることと存じますが、学外利用件数がコロナ禍前と大きく変化していないことから、従前の状況を何とか維持できているものと考えています。

コロナ禍で大きく普及したものに、オンラインやオンデマンドでの会議や授業がありました。筆者は、コロナ禍になるまではオンライン会議を敬遠し、オンデマンド用の資料動画を作成し配信する方法を知りませんでした。先端機器分析センターでは、学外機器利用の受入れの中止によって生じた時間を、資料動画の作成に充てました。本センターが所有する機器の利用方法や毎年2回程度行っている機器分析講座を、オンデマンド動画の配信で行うようにしたのです。機器分析講座については、今後、対面での実施も検討していきませんが、オンデマンド動画は、特に学外の皆様にとっては、業務の合間を縫っての受講が容易であったようです。

コロナ禍とほぼ同じ時期に顕在化した問題に、“ヘリウム危機”といわれる状況があります。コロナ禍や気候変動などに比べると、一般にはあまり知られていないかもしれません。2019年の12月に、日本物理学会や日本化学会などの6学会、2つの研究機関連絡協議会、39の研究・教育機関の連名で、「ヘリウム危機に臨んでの緊急声明『ヘリウムリサイクル社会を目指して』」が発表されました⁽²⁾。ヘリウムが、NMR（核磁気共鳴装置）やGC/MS（質量分析計付ガスクロマトグラフィー）など多くの分析機器の運転に必要であることをご存じの方も多いと思います。ヘリウムは、日本では全輸入であり、数十年単位での枯渇が懸念されています⁽²⁾。これまでのところ、本センターではヘリウムを入手できていますが、日本国内の教育・研究機関等の研究環境の維持において、ヘリウムの価格高騰は明らかに重荷となっており、今後、状況の深刻化が心配されます。

コロナ禍やヘリウム危機を含め、様々な懸案事項を抱えている状況ではありますが、静岡理工科大学の、そして学外の機器分析を必要とする皆様にとっての機器分析環境を維持していくため、先端機器分析センターが、次年度以降も様々な検討をしていながら、発展していくことを祈念しています。

令和5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 齋藤 明広

(1)国立感染症研究所 HP: www.niid.go.jp/niid/ja/diseases/ka/corona-virus/2019-ncov/2502-idsc/iasr-in/9818-486d01.html

(2)日本物理学会 HP: www.jps.or.jp/information/2019/12/helium.php (いずれも2023年1月16日閲覧)

1. 研究紹介

「電解現象を利用した超硬合金のミーリング加工の研究 — 加工阻害の要因調査 —」	機械工学科	後藤 昭弘	教授	P. 3
「環境型固体触媒とマイクロ波・超音波照射に基づく BDF の合成と応用」	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. 7
「アルマイト皮膜の黒色性に及ぼすアルミニウム合金種の影響」	機械工学科	吉見 直人	教授	P. 9
「2次元粒子強化高分子複合材料の研究」	機械工学科	黒瀬 隆	准教授	P. 10
「ゼオライトを用いた物理吸着法によるエンジン排気からの CO ₂ 分離・回収」	機械工学科	野内 忠則	准教授	P. 11
「反応性 RF スパッタによる AlN 結晶成長における圧力依存性」	電気電子工学科	小澤 哲夫	教授	P.13
「光触媒反応を起こす n 型半導体微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.14
「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.16
「ナタマメ根粒菌としての <i>Bradyrhizobium elkanii</i> の分離と特性づけ」	物質生命科学科	齋藤 明広	教授	P.18
「ZnS 導入ゼオライト Y の光照射下での CO ₂ 吸着挙動」	物質生命科学科	山崎 誠志	教授	P.20
「軟体サンゴ由来のムラサキイガイ着生阻害物質の探索」	物質生命科学科	鎌田 昂	准教授	P.21
「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.23
「食用植物の食品機能性評価に関する研究」	物質生命科学科	高部 稚子	准教授	P.25
「(Cd,Zn)Se 及び CdSe/CdS 量子ドットの合成と光学特性」	物質生命科学科	佃 諭志	准教授	P.27
「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	准教授	P.28
「テトラセン多結晶のシングレットフィッシュンに対するラジオ波効果」	先端機器分析センター	脇川 祐介	講師	P.30
「1,8-ナフチリジンを架橋配位子とする新規二核ロジウム錯体の合成」	総合技術研究所	小泉 武昭	研究員	P.32

電解現象を利用した超合金のミーリング加工の研究

— 加工阻害の要因調査 —

氏名 後藤 昭弘 静岡理科大学 理工学部 機械工学科 教授
 陳 俊達 静岡理科大学 理工学部 機械工学科
 白井 康介 静岡理科大学 工作センター

1. 概要

本研究では、超合金の高速・高精度な加工方法として、電解現象を利用したミーリング加工の研究を行っている。図1に示すように、導電性の本体と絶縁性の切れ刃を持つ工具を使用して、超合金表面のCoを電解反応により溶出させ、Coが溶出して脆くなった部分を切れ刃により低負荷で除去加工しようとする方法である。これまでの報告で、電解を利用してミーリング加工を行うと切削抵抗が低減できること等を示してきた。しかし、これまでのような浅い切込みの加工では、電解の電流を上げることができず、高速加工と呼べるような加工ではなかった。そこで本報告では、前の研究を踏まえて、切込み量を大きくして電解の作用を大きくした場合の加工現象について調べた。

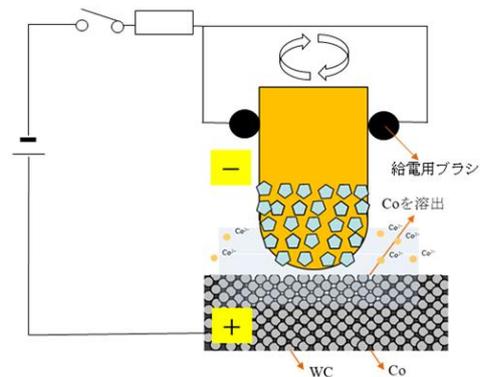


図1 加工方法の概略

2. 電解現象の調査

電解の電流を大きくするため、図2に半径方向の切込み量を大きくして加工実験を行った。実験には、榎本工業株式会社製 CVN-300G をベースとした加工機を用いた。セラミクスボールを用いたベアリングを用いてスピンドルを絶縁し、工作物はセラミクスプレートに敷いて機械本体から絶縁した。工具への給電はスピンドルの回転軸上に取り付けた接触子（クロム銅）に給電ブラシ（カーボンブラシ）を押し当てて行った。加工実験にはφ10 mmのダイヤモンド電着工具を使用した。今回の実験では、半径方向の切込みを5 mmとし、軸方向の切込みを4 mmとした。工具と工作物の間に電解液を軽く吹きかけながら加工した。工具送り速度の条件を変えて加工を行い、それぞれの加工条件での電解の電流値を調べた。各条件で1分間加工した。その結果を図3に示す。横軸は工具の送り速度であり、縦軸は各条件での電解の電流値である。

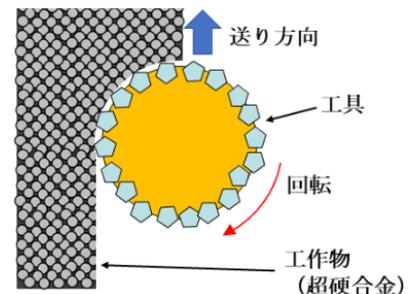


図2 大切込み加工

工具送り速度が1 mm/min程度までは、送り速度が速くなると電解の電流値が高くなる傾向が見られた。工具送り速度が1 mm/min程度以上になると、電解の電流値が30~35A程度に落ち着いていたことがわかる。工具送り速度が1.2 mm/minを超える頃から、オシロスコープで極間の電圧・電流波形を観察すると、時々放電

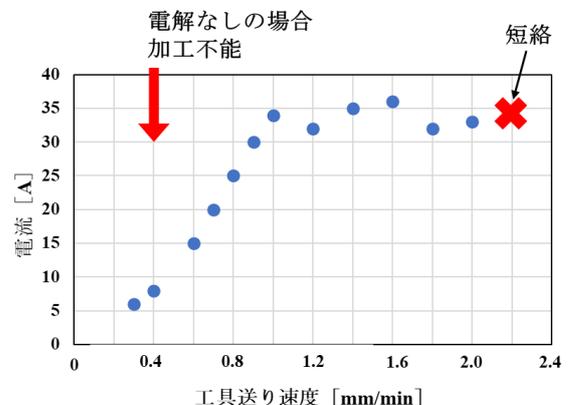


図3 工具送り速度と電流値の関係

の発生が見られるようになり、工具送り速度が速くなるに連れ、頻度が上がった。工具送り速度が 2.2 mm/min では短絡が発生した。比較のため、電解無しの状態と同様の加工試験を行った。電解ありの場合の加工と同じように電解液をクーラント代わりに吹きかけながら加工した。電解なしの場合には、0.3 mm/min の送り速度の加工はできたが、0.4 mm/min の場合は、加工ができなかった。すなわち、今回の条件では、電解を行うことで、電解無しの場合の 5 倍以上の速度で加工できたことになる。

3. 加工速度についての考察

電解の電流値を 30A とし、本方法によりどれくらいの速度での加工が可能であるか計算すると、図 3 で示した速度の 7 倍程度の速度で加工できることになる。そこで、そこまでの速度で加工できなかった原因を調べるため、加工に使用した工具を SEM で観察した。その結果を図 4 に示す。加工前の工具の写

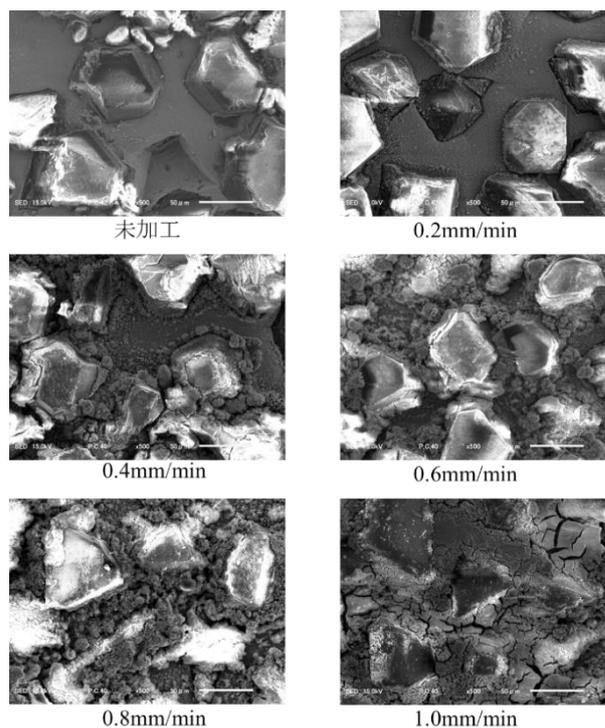


図4 工具表面の SEM 写真

真と、工具送り速度が 0.2 mm/min, 0.4 mm/min, 0.6 mm/min, 0.8 mm/min, 1.0 mm/min での加工後の工具の写真を示す。送り速度が大きくなるに連れ、工具のダイヤモンド砥粒の間に加工屑が付着していることがわかる。付着物の成分を調べるため、ダイヤモンドの砥粒を外した部分の視野で EDS により元素分析したところ、送り速度が大きくなるに連れ W が多く検出され、導電性もあった。すなわち、工具に付着した加工屑を介して短絡することで電解現象が阻害されていることがわかった。

4. 謝辞

本研究の一部は、科学研究費助成事業（基盤研究（C））（課題番号 21K03794）によって実施されました。ここに記して深く感謝いたします。また、本研究の実験装置の立ち上げに協力してくださった榎本工業株式会社 川村健広氏、杉浦佳之氏、窪田道康氏に深く感謝いたします。

5. 利用機器 SEM, EDS, XRD

6. 令和4年度研究業績

（論文）

- (1) Akihiro Goto, Junda Chen, Kosuke Shirai : Milling of Sintered Carbide using Electrochemical Reaction - Investigation of Machining Phenomena -, International Journal of Automation Technology, Vol.16, No.6 (2022)
- (2) Akihiro Goto, Junda Chen : Milling of Sintered Carbide via Electrochemical Reaction - Investigation of factors of machining inhibition -, Proceedings of the 18th International Symposium on Electrochemical Machining Technology 2022 (INSECT 2022)171-178

（学会発表）

- (1) 柴田浩平, 陳俊達, 後藤昭弘 : 電解現象を利用した超硬合金のミーリング加工の研究 ―加工阻害の要因調査―, 電気加工技術, Vol.46, No.144, (2022)6-9
- (2) 陳俊達, 後藤昭弘, 白井康介 : 電解現象を利用した超硬合金のミーリング加工 ―加工現象の調査―, 精密工学会春季大会学術講演会講演論文集, (2023)

環境型固体触媒とマイクロ波・超音波照射に基づく

BDF の合成と応用

氏名 十朱 寧 静岡理工科大学 理工学部 機械工学科 教授

1. 概要

世界のエネルギー消費量は年々増加傾向にあるが、それによって化石燃料の枯渇や化石燃料の利用で排出される CO₂ による地球温暖化が問題となっている。バイオディーゼル燃料 (BDF) は、CO₂ 排出量の低減につながり、エンジンに実用可能なことが実証されたため、有望な代替燃料として注目されている¹⁾。

本研究では洗浄の必要のない、環境型固体触媒である卵やアサリの殻などを用いた BDF 合成法を提案することを目的とする。研究では、まず、卵やアサリの殻の調製を行った。続いて、超音波・マイクロ波を用いる BDF 合成実験を実施するほか BDF の合成率を測定・比較を行った。

2. 実験方法及び実験条件

2-1. 触媒の調製

本研究では、固体触媒として卵の殻とアサリの貝殻を用いた。卵の殻とアサリの貝殻は主成分が炭酸カルシウム (CaCO₃) とされているが、研究では、卵の殻とアサリの貝殻を 378 K で 2 時間乾燥させ、その後 1173 K で 2 時間焼成し、酸化カルシウム (CaO) を生成した。

調製した触媒は粉末 X 線回折分析装置 (リガク株式会社 Smart lab) を用いて結晶骨格構造の解析を行った。

2-2. BDF 合成実験

マイクロ波を用いる BDF 合成実験では、まず、攪拌機および超音波を用いて乳化させた植物油およびメタノールを試験管に投入した。次に、試験管に固体触媒を投入し、最後にマイクロ波化学反応装置 (Biotage 社製 Initiator+) でトランスエステル化を行った。なお、BDF の合成率は島津製作所製の GCMS-QP2020 を用いて測定した。

3. 実験結果と考察

3-1. 触媒の解析

図 1 に XRD による結晶骨格構造分析結果を示す。構造解析の結果、調製後の卵の殻およびアサリの貝殻は Lime と呼ばれる酸化カルシウム的一种であることが確認された。

3-2. BDF 合成実験

図 2 に 90°C、2-10 分の BDF 合成率変化を示す。横軸に合成時間、縦軸に BDF 合成率を示す。90°C の試料は 2 分時点で BDF 合成率 88.35%、6 分で最大 95.30% に達した。したがって、従来の BDF 合成法よりも大幅に時間の短縮が可能である。

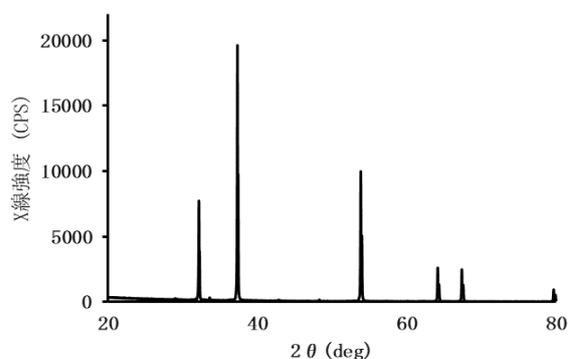


図 1. XRD による結晶骨格構造解析

次に、図3に触媒の種類を変化させる BDF 合成実験の実験結果を示す。横軸に触媒の種類、縦軸に BDF 合成率を示す。アサリ触媒の方が卵触媒よりも BDF 合成率が約7%低い結果となった。アサリの貝殻は粒径が大きく、乳化油と触媒の接触面積が卵の殻よりも減少したため、合成率が低くなったと考えられる。

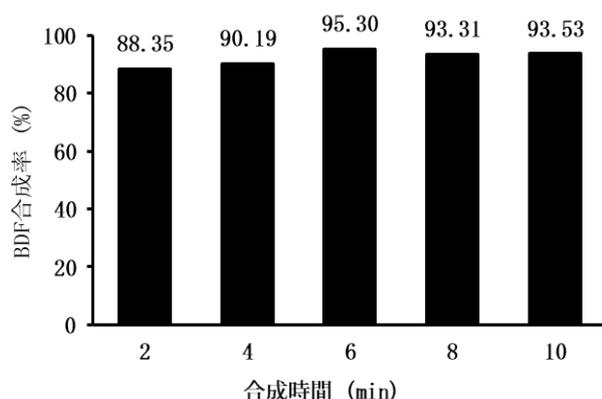


図2. 90 °C, 2-10 分の BDF 合成率変

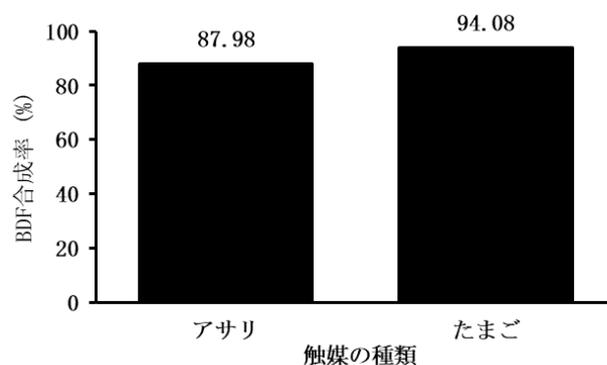


図3. 触媒の種類を変更したときの BDF 合成率

4. 結論

- 1) 卵の殻およびアサリの貝殻は Lime と呼ばれる酸化カルシウム的一种である。
- 2) マイクロ波照射を用いる BDF 合成では、2-10 分という短時間で、BDF 合成率が 90%を超えることから、新たな BDF 製造法として有効である。

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早川一生氏ならびに脇川祐介氏と小泉武昭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4年度研究業績

(学会発表)

- (1) ○久米山光希、十朱寧、マイクロ波照射による BDF の合成と応用、日本機械学会熱工学コンファレンス(2022年10月)
- (2) ○Mitsuki Kumeyama, Ning Zhu, Synthesis of BDF based on Microwave Irradiation and Its Application, The 12th TSME International Conference on Mechanical Engineering(2022. 12)
- (3) ○久米山光希、伊藤潤哉、十朱寧、マイクロ波・超音波を用いる BDF の合成と応用、日本機械学会東海支部第 72 期総会・講演会 (2023年3月)

各種金属材料の破面解析と表面分析

氏名 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

① 破壊解析による金型寿命の向上

金型の長寿命化を検討中。各種破損金型の破損原因を破壊解析(図1、2)により調査することで、原因に応じた対策を講じることが可能となった。その結果、型寿命の大幅延長(3~4倍以上)を実現し、冷間鍛造の生産性向上に大きく貢献した。

② 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。実機の破壊起点が、単体評価の破壊起点と同部位であることをSEM破面解析により検証し、単体強度評価方法の確立につなげた。

→研究成果については材料学会にて発表。

③ 回転曲げ疲労試験機の設備評価

レーザーピーニング処理品について共同研究の一環で回転曲げ疲労試験機を学内に設置。装置評価の妥当性を、試験片のSEM破面解析からも示し、試験機、および評価法として問題ないことを確認した。

④ 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。

⑤ 浸硫窒化処理等の表面組成分析

浸硫窒化処理等の表面改質処理材について表面組成の状態についてEPMA分析を行い、該当熱処理の品質特性(元素分布状態の均一性)を定量的に明らかにした。

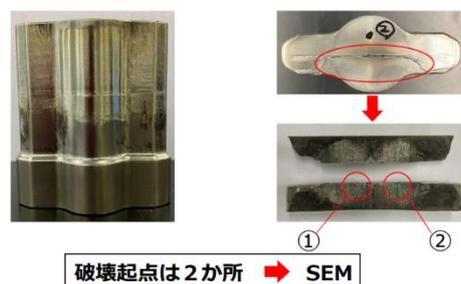


図1 ①冷間鍛造金型(アンビル用)の外観

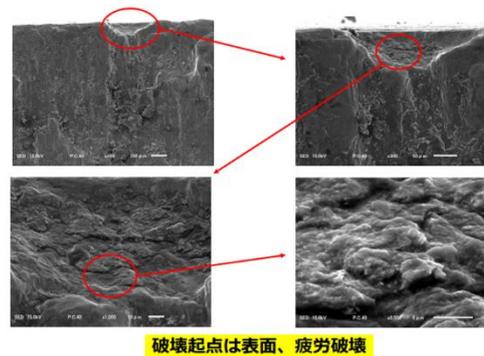


図2 ①冷間鍛造金型(アンビル)のSEM破面解析例

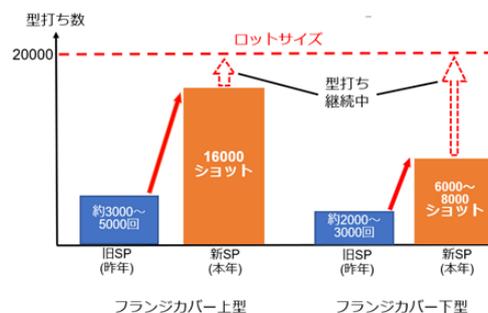


図3 ①冷間鍛造金型(フランジカバー)についての破壊解析による成果

3. 謝辞

脇川先生、小泉職員をはじめとして、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4年度研究業績

(学会発表)

前記 「CVT ベルトのリング強度評価方法」:日本材料学会にて発表 (3/6)。

アルマイト皮膜の黒色性に及ぼすアルミニウム合金種の影響

氏名 吉見 直人 静岡理工科大学 理工学部 機械工学科 教授

1. 概要

アルミニウム合金の陽極酸化処理によるアルマイト皮膜について、染色法による黒色化処理と、得られた黒色皮膜の解析を行った。本研究では工業用に用いられる4種類のアルミニウム合金(A2025、A5083、A6061、A7075)を素材として、皮膜の黒色度に及ぼす影響を調査した。

2. 皮膜の黒色度と構造

図1に示すように、アルマイト皮膜が厚くなるにつれ黒色となりL*値は低下した(図1)。同じ皮膜厚さで比較すると、合金の種類によって黒色度が異なり、L*値の小さい方(黒い方)から順にA2024<A7075<A5083=A6061となった。図2に、A2024合金を素材とする黒色皮膜のSPM(走査型プローブ顕微鏡)像を示す。直径50nm程度の大きさのセルが観察され、また、セルとセルの間の境界が明瞭に観察された。一方、A5083合金の場合にはセル間の境界は不明瞭であった。このように合金の種類(成分)によってセルの形態が異なることが確認された。皮膜形態の違いが黒色染料の吸着に影響していると推察されるため、解析を継続していく。

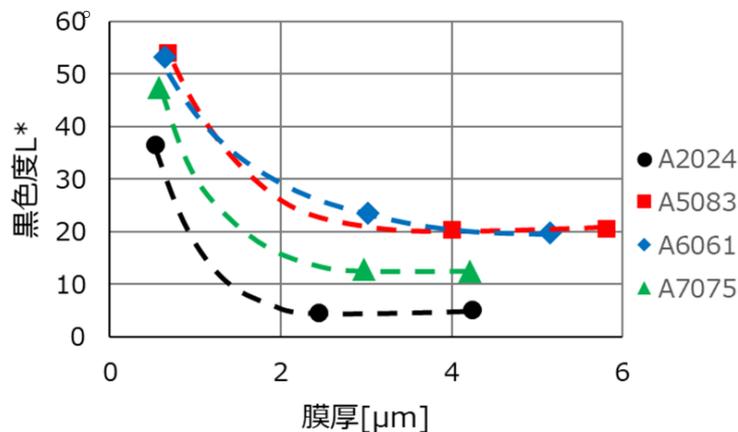
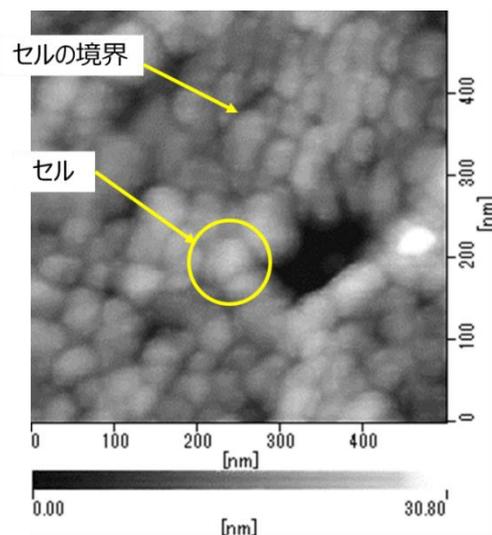


図1 アルマイト皮膜の膜厚と黒色度の関係



A2024合金
膜厚:4.2μm、L*値:5.2

図2 アルマイト皮膜のSPM像の例

3. 謝辞

先端機器分析センターの脇川先生、小泉職員には、熱心に学生のご指導頂いたことに、心より感謝致します。

4. 利用機器

SEM、SPM

5. 令和4年度研究業績

外部未発表。学部生卒業研究として報告。

2次元粒子強化高分子複合材料の研究

氏名 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

自動車の構造部材などへの適用を目指し低製造エネルギーで軽量の2次元粒子強化高分子複合材料の研究を進めている。課題である(1)複合材料のリブ成形性の明確化、(2)CO₂を原料とした低温での2次元粒子の作製検討のために、各種機器分析装置を用い材料解析を行った。

2. 「2次元粒子強化高分子複合材料の作製に関する研究」

2次元天然鉱物粒子と樹脂との複合材料のリブ成形の検討を行った。図1(a)は成形品のリブ根元、(b)はリブ先端部分の断面SEM像である。白く見えるのが2次元粒子、黒い部分が樹脂である。高アスペクト比2次元粒子がリブ面内方向に高度に配向していることが確認できた。

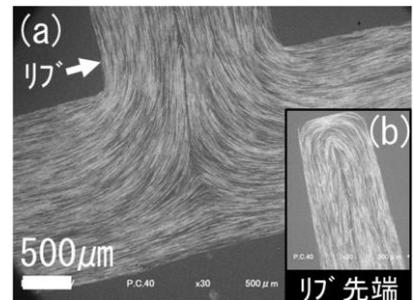


図1 断面SEM観察像

3. 「炭酸カルシウム2次元粒子の作製に関する研究」

結晶化したポリビニルアルコール(PVA)膜上に、CO₂を原料とした炭酸カルシウム2次元粒子の合成を検討した。PVA基盤上に平板状の組織が確認され(図2(a))、Ca元素マッピングより、その平板状組織はCaを多く含んでいることから(図2(b))、2次元状の炭酸カルシウムが合成できている可能性が考えられた。

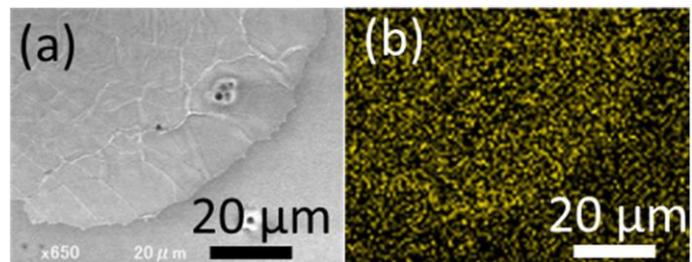


図2 (a)SEM観察像, (b)Ca元素マッピング

4. 謝辞

本研究はJSPS科究費(課題番号20K05112)、及び、NEDO「官民による若手研究者発掘支援事業」の助成を受けたものです。ここに深く感謝いたします。

5. 利用機器

SEM, XRD

6. 令和4年度研究業績

(学会発表)

- (1) 土門 和暉、小林豊、石神 明、黒瀬 隆、伊藤 浩志、”貝殻真珠層構造を模倣したエポキシ/マイカ複合材料の作製および機械特性評価”、プラスチック成形加工学会 第30回秋季大会(令和4年11月29日)。

ゼオライトを用いた物理吸着法によるエンジン排気からの CO₂ 分離・回収

氏名 野内 忠則 静岡理科大学 理工学部 機械工学科 准教授

1. 概要

エンジンの脱炭素化技術の一つとして、ゼオライトを用いた物理吸着法によるエンジン排気からの直接 CO₂ 分離・回収に取り組んでいる。本研究では、ゼオライトの CO₂ 吸着率の影響因子を明らかにすることを目的として、エンジン排気導入時と空気+CO₂ 導混合ガス導入時の CO₂ 吸着特性の違い、およびゼオライトに吸着したエンジン排気成分を検討した。ここでは、本研究結果の一部を紹介する。

2. 実験装置

図 1 に実験装置の概要を示す。合成ゼオライト 13X (粒状, 直径 2.36 ~ 4.75 mm) を 3.25 L の内容積を持つステンレス製容器に充填した (空隙は殆ど無い)。本容器に、ガソリンエンジン排気 (14 L/min, CO₂ 濃度約 9%) を、容器出口 CO₂ 濃度が入口 CO₂ 濃度と同等となるまで流通させた。その後、容器の入口部, 中間部および出口部からゼオライト取り出し, 吸着成分を TG-GCMS を用いて分析した。

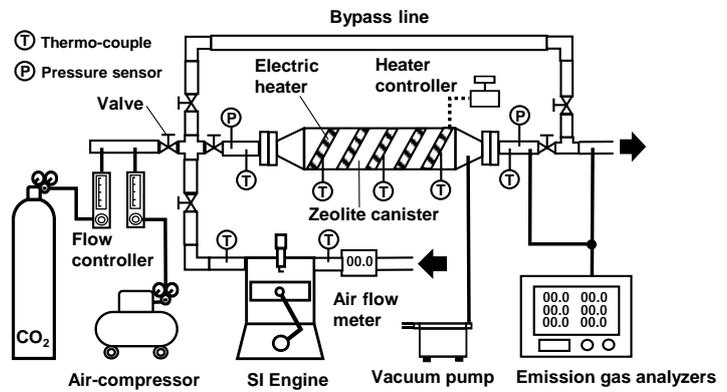


図 1. 実験装置概要

3. ゼオライト容器内におけるエンジン排気吸着成分と吸着分布の検討

図 2 および図 3 に、ガソリンエンジン排気を流通させたゼオライト容器入口, 中間部および出口のゼオライトから検出された, 水 ($m/z = 18$) および CO₂ ($m/z = 44$) の強度を TG-GCMS の炉内雰囲気温度に対してそれぞれ示す。水の Intensity は入口部で高く, 次いで, 中間部, 出口部の順となった。入口部の Intensity は水のみ吸着時と近いレベルにあり, 入口部に比較的多くの水が吸着されているこ

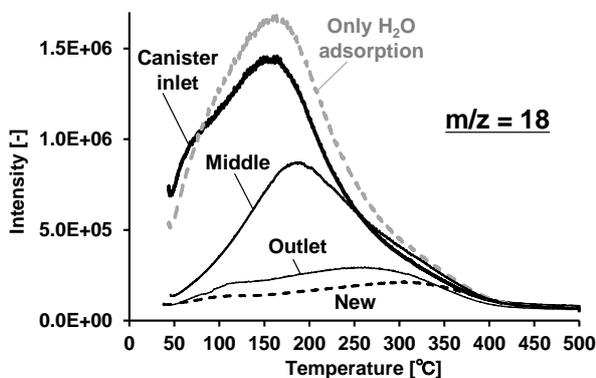


図 2. ゼオライトに吸着した水の検出強度

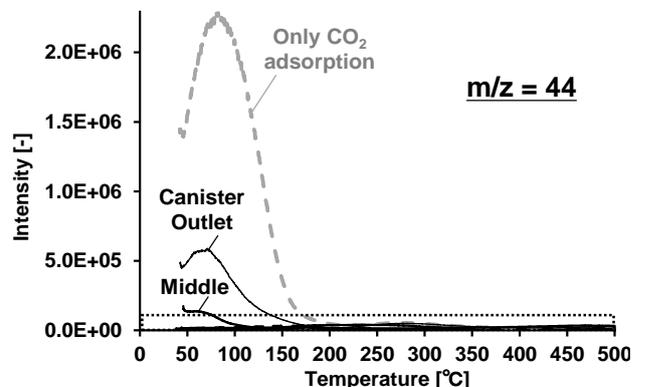


図 3. ゼオライトに吸着した CO₂ の検出強度

とが分かった。CO₂は、水とは逆で、出口付近に最も多く吸着し、次に中間部に吸着した。脱離温度のピークは50～100℃であり、水に比べ低温である。また、入口付近には殆ど吸着していないことが分かった。結果を総括すると、複数成分を含むエンジン排気をゼオライト13Xに流通させると、水、未燃炭化水素(total hydro-carbons, THC)およびCO₂はガスの流れ方向に対して不均一に吸着される。ゼオライト容器上流域には水が多く吸着し、同下流域にはCO₂が多く吸着する。これは、水によりCO₂の吸着が阻害されるためと考えられる。THCは、分子量の比較的大きい成分が上流域に吸着し、比較的小さい成分は中流域に吸着すると考えられた。THC(一部)、CO、O₂およびN₂は吸着率が低いと考えられ、排気導入後は短時間で容器外へ流出すると考えられる。この様に不均一に吸着される理由は、各排気成分の極性の強さに因るものと推察される。

4. 利用機器

TG-GCMS

5. 令和4年度研究業績

(原著論文)

野内忠則, 田中金太, 山崎誠志, “ゼオライトを用いた物理吸着法によるエンジン排気からのCO₂分離・回収(CO₂吸着率および吸着成分特性の検討)”, 日本機械学会論文集(査読中)

(学会発表)

野内忠則, 田中金太, 山崎誠志, “ゼオライトを用いたエンジン排気用CO₂分離・回収システムのCO₂吸着率と吸着成分の検討”, 第33回内燃機関シンポジウム論文集, 講演No. 28, 2022

(著書)

野内忠則, 山崎誠志, “地球環境シリーズ 脱炭素と環境浄化に向けた吸着剤・吸着技術の開発動向, 第1章 吸着法を用いたエンジン用CO₂分離・回収システムの研究開発動向”, シーエムシー出版, ISBN 978-4-7813-1725-0, 2023

反応性 RF スパッタによる AlN 結晶成長における圧力依存性

氏名 小澤 哲夫 静岡理科大学 理工学部 電気電子工学科 教授

1. 概要

AlN は、直接遷移型であり、高い熱伝導性と絶縁性を有することからパワーエレクトロニクス材料、深紫外線 LED として注目されている。しかし、AlN 薄膜の成膜には高温 (1000 °C以上)、高圧 (1 GPa) が必要とされている。加えて、単結晶膜の育成には困難が多く、結晶品質の向上は大変難しい。また、Al₂O₃基板を用いた AlN の結晶成長では、Al₂O₃基板はコストが高く、大量生産に向いていない。そこで、Al₂O₃の代用としてコストの低い ITO 基板を使用し、反応性 RF スパッタ法による低温低圧での AlN 成膜を試みた。スパッタ電力 200 W、スパッタ時間 60~240 min、チャンバー内圧力 6~8Pa、窒素流量比 20~80vol.%とした。また、作成した試料は XRD を用いて結晶構造の解析、成長模様は SPM を用いて観察した。

2. 「成膜した AlN の X 線回折強度比における窒素流量比の依存性」

測定した試料の評価方法として、 $\alpha = \frac{AlN(0002)}{ITO(222)}$, $\beta = \frac{AlN(10\bar{1}0)}{ITO(222)}$, $\gamma = \frac{AlN(11\bar{2}0)}{ITO(222)}$ と定義した。図1にスパッタ

時間 240 min、チャンバー内圧力 6 Pa、窒素流量比 20~80vol.%における X 線回折強度比を示す。6 Pa において窒素流量比が 50vol.%で強度 α が他の条件と比べて最も高くなり(0002)配向が強まった。また、チャンバー内圧力が 6 Pa の場合は 20~80vol.%いずれも強度 β, γ が抑えられた。

3. 「成膜した AlN の X 線回折強度比におけるチャンバー内圧力の依存性」

図2は圧力を変化させ、AlN を ITO 基板に成膜

した場合の $\delta = \frac{AlN(0002)}{AlN(10\bar{1}0)}$ についての比較であ

る。4 Pa の場合では、70vol.%の強度 δ が最も大きくなったのに対し、6Pa の場合では、窒素流量比がどの値でも強度 δ が高くなった。この傾向は、4 Pa の場合ではチャンバー内の窒素の量が少なかったため、窒素流量比が 70vol.%でスパッタ条件が最適であったと考えられる。それに対し 6 Pa, 8 Pa では低い窒素流量比でもチャンバー内に窒素が十分供給されたため、窒素流量比が 50vol.%が最適の条件になったと考えられる。

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

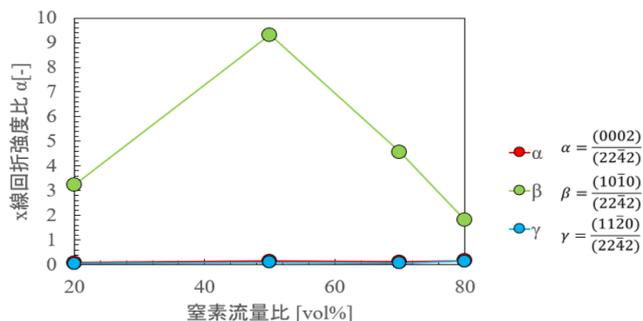


図1 圧力 6Pa における x 線回折強度比 \leftarrow

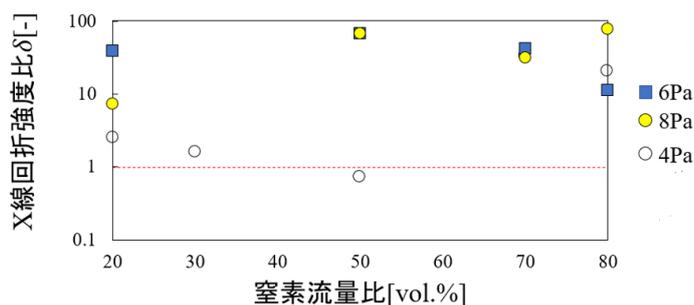


図2 圧力変化による X 線回折強度比 δ \leftarrow

光触媒反応を起こす n 型半導体微粒子の作製と構造解析

氏名 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た取り組みが進んでいる。特にエネルギー分野では、エネルギーの有効利用の観点から太陽光発電・蓄電システムの導入が進んでいる。しかし、太陽電池、電力調整制御装置、蓄電池を組み合わせたシステムにおいて、発電・蓄電時には光・電気・化学エネルギーの多段階変換プロセスを経るため、システム全体ではエネルギーロスが多くなり、エネルギーの有効利用に課題が残る。そこで本研究では、太陽電池・蓄電池の発電・蓄電機能を一つの電池に統合し、発電・蓄電時に電力調整制御の不要な光蓄電池の開発を進めている。今年度は、電子構造と結晶構造の観点から発電・蓄電可能な半導体微粒子の作製と、作製試料の構造解析を行なった。

2. 半導体微粒子の作製

本研究室では、有機金属錯体化合物を用いて半導体微粒子を作製しており、今回、発電に関わる光触媒反応、および蓄電に関わるリチウムイオン挿入・脱離反応を起こすことが知られている酸化チタンに着目した。酸化チタンには、結晶構造が13種類ほど存在するが、今年度は、工業用途として広く用いられているアナターゼ型酸化チタン $\text{TiO}_2(\text{A})$ とルチル型酸化チタン $\text{TiO}_2(\text{R})$ の結晶構造を作製した。また、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。各粒子の作製手順を図1に示す。

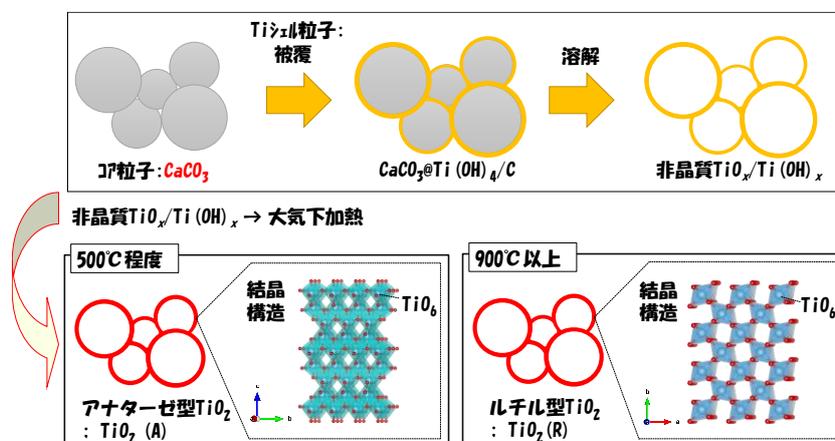


図1 中空球状 $\text{TiO}_2(\text{A})$ および $\text{TiO}_2(\text{R})$ の作製手順

図1において、Ti 錯体化合物を加水分解させ、非晶質 Ti 水酸化物/酸化物を生成する。これを球状一次粒子の CaCO_3 表面に被覆する。その後、酸処理を施こして 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。濾過粉末に対し、大気中、500 °Cで熱処理を施すことで、中空球状を保持したまま、 $\text{TiO}_2(\text{A})$ が得られる。熱処理温度を900 °Cに変更すると、同形状のまま、 $\text{TiO}_2(\text{R})$ が得られる。

3. 作製試料の構造解析

中空球状 $\text{TiO}_2(\text{A})$ においては、不純物相を含まずに単相を容易に作製できたが、中空球状 $\text{TiO}_2(\text{R})$ においては、熱処理時間を最適化する必要があった。ここで、図2(a)に作製試料のX線回折(XRD)パターン、(b)に走査型電子顕微鏡(SEM)像および元素マッピング(EDX)像を示す。また、試料の構成元素比も示す。

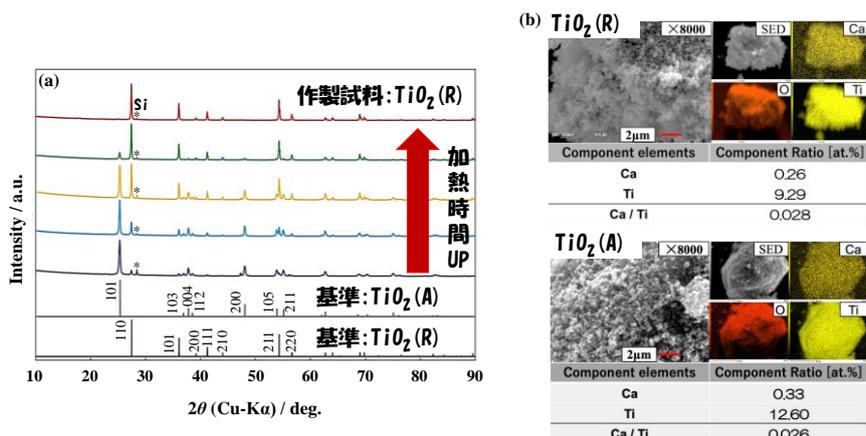


図2 作製試料の(a) XRD パターン, (b) SEM 像, EDX 像, 構成元素比

図2(a)に示したように、熱処理時間を延長することで、正方晶 $\text{TiO}_2(\text{R})$ の単相構造が得られた。また、熱処理後の試料をフッ化水素酸中で攪拌することで、熱処理時間を延長したときと同様に、準安定相の $\text{TiO}_2(\text{A})$ を完全に除去できた。図2(b)において、Ca 源の残存が確認されたが、図2(a)からは、炭酸カルシウムや酸化カルシウムの結晶質に由来する XRD パターンは検出されなかった。そのため、非晶質としてカルシウム源が存在していることが示唆される。

光触媒反応を起こす光吸収波長領域を把握するために、単相の中空球状 $\text{TiO}_2(\text{A})$ および $\text{TiO}_2(\text{R})$ に対して、紫外-可視分光(UV-vis)スペクトル測定を行なった。その結果、 $\text{TiO}_2(\text{A})$ については、一般的な酸化チタン粒子と同様に 320-380 nm で光吸収を示したが、 $\text{TiO}_2(\text{R})$ については、650 nm 付近で光吸収を示した。この吸収波長のピークシフトについては、粒子膜厚が 1-4 nm であり量子サイズ効果により引き起こされた、または中空球状という一次粒子の曲率効果により引き起こされたことが予想されるが、今後、量子化学シミュレーション等から、それらの有無を判断し、表面効果の評価を行う。

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脇川様、小泉様に深く感謝いたします。

5. 利用機器

XRD, SEM-EDX, PL (Raman), SPM, UV-vis.

6. 令和4年度研究業績

- (1) N. Wakatsuki and **T. Tojo**, "Photoelectrochemical Characterization of Hollow Spherical Titanium Oxides Particles" 14th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '22 (ALC'22), Okinawa (2022/10/19).
- (2) **東城 友都**, 第36回高柳研究奨励賞, "光触媒反応を利用した光蓄電池の好適電極材料の探索とその光電気化学特性評価" 公益財団法人 浜松電子工学奨励会 (2022年12月).
- (3) 岩田 恵見, **東城 友都**, "チタンニオブ酸化物の化学組成と光触媒反応性の相関検討" 第25回化学工学会学生発表会 (2023年3月4日).
- (4) 吉田 伊織, **東城 友都**, "金属酸化物膜の生成とその光触媒反応性の基礎検討" 第25回化学工学会学生発表会 (2023年3月4日).

他7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 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、臭素-水-空気下におけるトルエン類の安息香酸類への光酸化反応、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」

$\text{NaOCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を用いた環境調和型酸化反応として、アリルアルコールからのオキセタン形成反応 (学会 7)、エン反応によるアリル位塩素化反応 (学会 2,7)、二酸化炭素雰囲気下におけるジスルフィドやチオールからのスルホニルクロリドの効率的合成法 (論文 3、学会 1)、1,3 ジケトンの開裂および2位ジクロロ化反応 (学会 8)、を開発することに成功した。

さらに、フッ化カリウムを用いる、含水条件でのスルホニルクロリドからのスルホニルフルオリド合成反応を見出した。これを $\text{NaOCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を用いたスルホニルクロリド合成法と組み合わせることにより、ジスルフィドやチオールからのスルホニルフルオリドの効率的合成法を確立することに成功した (学会 5,6)

3. 「臭素-水-空気下におけるトルエン類の安息香酸類への光酸化反応」

トルエン類の側鎖アルキル基を酸化して安息香酸類を合成する方法は、有機合成化学上重要な反応であるため、環境調和型反応の開発が活発に行われてきた。今回我々は、トルエン類に対して空気雰囲気化、臭素および水を可視光照射下に反応させると、安息香酸が高収率で得られることを見出した (論文 2)。また、本反応を発展させて臭素の代わりに、 $\text{HBr} \cdot \text{NaOCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を用いることにより、さらに効率的に光酸化反応が進行することが判った (学会 3)。

4. 「小員環の開裂を利用した新規反応の開発」

我々は既に、シクロプロピルシリルエーテルに対して、脱酸素的フッ素化剤である DAST を反応させると、環開裂フッ素化反応が進行しアリルフルオリド類が得られることを見出していた (*Chem. Commun.* 1996, 1103; *Tetrahedron Lett.* 2003, 44, 8513)。今回、この反応をアセトニトリル溶媒中で行くと、フッ素原子の代わりに窒素原子が導入されてアリルアミド類が収率良く得られることを見出した (論文 1)。このような変換反応はほとんど報告されていないので、有機合成化学上重要である。本反応は、シクロプロピルシリルエーテルと DAST との反応によって生成したアリルカチオンに対して、アセトニトリルの窒素原子が求核付加し、Ritter 反応型の反応機構で進行していることが明らかになっている。

5. 利用機器

NMR, IR, GC-MS

6. 令和4年度研究業績

(原著論文)

- (1) M. Kirihara, R. Nakamura, K. Nakakura, K. Tujimoto, M. S. H. Salem, T. Suzuki, S. Takizawa, DAST-mediated ring-opening of cyclopropyl silyl ethers in nitriles: Facile synthesis of allylic amides *via* Ritter-type process, *Org. Biomol. Chem.* **2022**, *20*, 6558.
- (2) M. Kirihara, Y. Sakamoto, S. Yamahara, A. Kitajima, N. Kugisaki, Y. Kimura, Aerobic Photooxidation of Toluene Derivatives into Carboxylic Acids with Bromine–Water under Catalyst-Free Conditions, *Synlett* **2022**, *33*, 1670.
- (3) M. Kirihara, S. Yamahara, T. Okada, H. Matsumuro, Y. Kinoshita, A. Kitajima, Y. Takamura, T. Odagiri, T. Asawa, Y. Sugiyama, Y. Kimura, Synthesis of Sulfonyl Halides from Disulfides or Thiols Using Sodium Hypochlorite Pentahydrate (NaOCl·5H₂O) Crystals, *Synthesis* **2022**, *54*, 4120.

(学会発表)

- (1) ○山原 翔, 坂本侑吾, 北嶋淳人, 高村侑矢, 木村芳一, 桐原正之“次亜塩素酸ナトリウム5水和物-二酸化炭素を用いたスルホニルクロリド合成”日本薬学会第142年会、3/26/2022、オンライン開催.
- (2) ○辻本夏月, 中村里帆, 木村芳一, 桐原正之“次亜塩素酸ナトリウム5水和物-二酸化炭素を用いたアリル位塩素化反応”日本薬学会第142年会、3/26/2022、オンライン開催.
- (3) ○北嶋淳人, 田中匠, 高村侑矢, 山原翔, 辻本夏月, 木村芳一, 桐原正之“HBr—NaOCl·5H₂Oを用いるトルエン類の安息香酸誘導体への光空気酸化反応”日本プロセス化学会2022サマーシンポジウム、6/30/2022、富山.
- (4) ○高村侑矢, 北嶋淳人, 山原 翔, 釘崎直樹, 木村芳一, 桐原正之“芳香族アルデヒドの無触媒条件下での安息香酸類への光空気酸化反応”日本プロセス化学会2022サマーシンポジウム、6/30/2022、富山.
- (5) ○山原 翔, 渡邊真衣, 木村芳一, 桐原正之“フッ化カリウムを用いたスルホニルフルオリドの簡便合成法”日本プロセス化学会2022サマーシンポジウム、6/30/2022、富山.
- (6) ○渡邊真衣, 山原 翔, 岡田倫英, 木村芳一, 滝澤 忍, 桐原 正之“フッ化カリウム-次亜塩素酸ナトリウム5水和物を用いるスルホニルフルオリドの合成”第45回フッ素化学討論会、11/1/2022、京都.
- (7) ○辻本夏月, 田中匠, 木村芳一, 滝澤忍, 桐原正之“次亜塩素酸ナトリウム五水和物を用いる塩化アリル及びオキセタン類の合成”第48回反応と合成の進歩シンポジウム、11/28/2022、千葉.
- (8) ○田中匠, 坂本侑吾, 辻本夏月, 木村芳一, 滝澤忍, 桐原正之“酸性及び塩基性条件下における次亜塩素酸ナトリウム五水和物と1,3-ジカルボニル化合物の反応挙動”第48回反応と合成の進歩シンポジウム、11/28/2022、千葉.

ナタマメ根粒菌としての *Bradyrhizobium elkanii* の分離と特性づけ

齋藤 明広 静岡理科大学 理工学部 物質生命科学科 教授

1. 研究成果の概要

ナタマメ (学名 *Canavaria gladiata*) は、長さ 20 から 40 cm, 幅 3.5 から 5 cm ほどの大型の鞘をつくるマメ科植物であり、アジア大陸を起源として熱帯地方に広まったと考えられている (Ekanayake ら 2000)。ナタマメはそれほど知られていないが、若い鞘は緑色野菜としてアジアで広く利用されている (Purseglove 1974)。中国では、数千年前から食用や薬用として用いられてきた (Gan ら 2016)。最近の研究では、抗炎症、造血改善、肝保護、抗血管新生、抗酸化活性といった生物学的機能を持つことが示されている (Jeon ら 2005, Kim ら 2013a, 2013b, Kumar と Reddy 2014, Gan ら 2016)。日本には、1603 年に伝わったとされ (磯野 2007)、若い鞘は「福神漬け」に、成熟した種子が茶の原料として使われている (畦 2008)。ナタマメは、他のマメ科植物同様、細菌との共生組織である根粒を形成するが、共生する細菌の分類学的な位置の詳細は不明であった。

以下、本年度の研究成果として、ナタマメ根粒からの細菌株の分離と同定、および根粒菌の特徴づけに関する原著論文 (Masuda ら 2022. 右頁の「令和4年度研究業績」を参照) の内容を紹介する。

赤ナタマメ (*C. gladiata* var. *gladiata*) 根粒菌の分類的位置を解明することを目的として、静岡県で栽培されている赤ナタマメの根粒から細菌株 52 株を分離した。16S rRNA 遺伝子の塩基配列に基づき、52 株のうち 28 株は *Bradyrhizobium* 属、10 株は *Rhizobium* 属と同定された。28 株の *Bradyrhizobium* 属株から系統位置を考慮して選択した 9 株の ITS 領域の塩基配列は、既知の *B. elkanii* 株と 99.9 あるいは 100% 一致した。また、DNA-DNA 分子交雑実験において、これらの 9 株は、いずれも *B. elkanii* USDA 76^T 株または USDA 94 株と 70% 以上の類似性レベルを示したことから、*B. elkanii* であることが示された。塩化水銀溶液で処理した赤ナタマメ種子を使用した接種実験では、無接種植物では根粒が形成されなかったのに対して、分離株である *B. elkanii* TI06 株や MI08 株、あるいは基準株 USDA 76^T 株を接種した植物では植物あたり 234 から 664 個の丸形の根粒が形成された。接種実験で根に形成された根粒からは、接種株と同一の ITS 領域の塩基配列を示す細菌株が分離された。また、これらの根粒はアセチレン還元活性を示したことから、窒素固定活性をもつことが示唆された。これらの結果から、*B. elkanii* は、赤ナタマメの根粒菌であると結論付けた。

Ekanayake, S., E.R. Janz, and B.M. Nair. 2000. *Plant Foods Hum. Nutr.* 55: 305-321.

Gan, R.U., W.Y. Lui, and H. Corke. 2016. *Int. J. Food Sci. Technol.* 51:156-162.

Jeon, K. S., H. J. Na, Y. M. Kim, and H. J. Kwon. 2005: *Biochemd. Biophys. Res. Commun.* 330: 1268-1274.

Kim, K., S. H. Kim, I. S. Cho, H. Y. Kim, D. S. Kim, and Y. C. Lee. 2013a: *Korea J. Herbology* 28: 7-16.

Kim, O.K., D.E. Nam, Y. You, W. Jun, and J. Lee. 2013b: *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* 42: 690-696.

Kumar, C.P., and Y.N. Reddy. 2014: *Toxicol Environ Chem* 96: 474-481.

Purseglove, J. W. 1974: *Tropical Crops: Dicotyledons.* pp.242-246. Longman, London.

磯野直秀. 2007: 慶應義塾大学日吉紀要・自然科学 42: 27-58.

畦五月. 2008: 順正短期大学研究紀要 37: 1-7.

2. 謝辞

本研究を実施するにあたり、ナタマメ根粒の採取へのご協力とナタマメの種子のご提供をしてくださった長谷重利氏（株式会社オールライフサービス 袋井市）に、心より感謝申し上げます。

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

（参考）当該研究室で実施した修士論文研究と卒業研究のタイトルと使用機器

- (1) 窪田 圭佑 (①③)「放線菌キチナーゼの研究」
- (2) 中村 美輝 (③)「細菌間相互作用の研究」
- (3) 佐々木 美波 (①～⑥)「放線菌リゾチームの研究」
- (4) 平野 悠翔 (①)「ナタマメ根粒菌の研究」
- (5) 牧野 夏美 (①, ③～⑥)「細菌のアミノ酸ラセミ化酵素の研究」
- (6) 山野 淳稔 (③)「複合微生物系によるキチン分解の研究」

4. 令和4年度研究業績

（原著論文）

- (1) W. Masuda, Y. Hatanaka, A. Mochizuki, S. Okazaki, B. Nanzai, A. Saito, “Isolation and characterization of *Bradyrhizobium elkanii* as a root nodule symbiont of red sword bean *Canavalia gladiata* var. *gladiata*”, *Soil Science and Plant Nutrition*. 68, 434-441 (2022).
- (2) K. Fujimoto, A. Saito, Y. Kotsuchibashi, “Cicada-wing-inspired nanopillar hydrogels consisting of poly(vinyl alcohol) and poly(methacrylic acid) for capturing bacteria through their flexibility and wide range of motion”, *ACS Macro Letters*. 11, 727-732 (2022).

（学会発表）

- (1) 坂間涼介, 関島玄太, ○齋藤明広. “ストレプトミセス属放線菌由来のリゾチームの基質特異性の検討と土壤中のムレイン由来 *N*-アセチルグルコサミンの検出への利用” 日本土壤肥料学会中部支部 102 回例会・中部土壤肥料研究会 112 回例会 (2022 年 11 月, 名古屋)
- (2) ○小土橋陽平, 藤本一磨, 齋藤明広. “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評価” 第 44 回バイオマテリアル学会大会 (2022 年 11 月, 東京)
- (3) ○齋藤俊介, 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 “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調製と抗菌性の付与について” 第 44 回バイオマテリアル学会大会 (2022 年 11 月, 東京)

ZnS 導入ゼオライト Y の光照射下での CO₂ 吸着挙動

氏名 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

ゼオライトは、室温でも CO₂ を吸着することが知られている。ゼオライト細孔内に機能性材料を導入することで、新たな機能を有する吸着材となることが期待できる。硫化亜鉛 ZnS は、光半導体の性質があり、蓄光材などに応用されている。本研究では、Zn イオン交換したゼオライト Y を、さらに硫化水素処理することで、細孔内に硫化亜鉛を導入した。そして、-70 °C における光照射下と暗状態での CO₂ 吸着測定から、吸着挙動を検討することを目的とした。

2. 結果

図 1 に親試料、Zn イオン交換、さらに硫化水素処理したゼオライト Y の XRD パターンを示す。親試料をイオン交換すると、1 価の Na イオンが、2 価の Zn イオンに置換されるため、イオンの個数が減少することによりピーク強度比が変化していることがわかる。これを硫化水素処理すると、親試料に近いピーク強度比になった。図 2 は、硫化水素処理したゼオライト Y の低強度部分を拡大した XRD パターンである。硫化亜鉛粉末の XRD パターンと比較すると、同じ回折角にブロードな硫化亜鉛由来のピークが確認でき、細孔内に硫化亜鉛が生成したと考えられる。-70 °C における光照射下と暗状態での ZnS 導入ゼオライト Y の CO₂ 吸着等温線を示す。暗状態では、IUPAC 分類の I-b 型吸着等温線となり、低圧部で高い親和性を示している。これに対し、405 nm の波長の光照射下での ZnS 導入ゼオライト Y では、II 型の吸着等温線となり、低圧部での親和性が弱くなるようになった。

利用機器

先端機器分析センター：XRD (Rigaku, SmartLab)

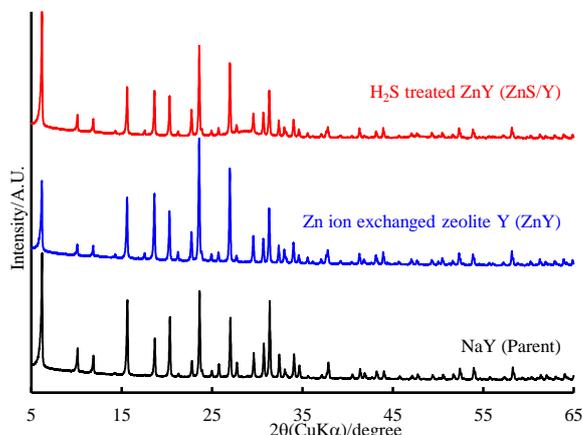


図 1. 親試料、Zn イオン交換、硫化水素処理したゼオライト Y の XRD パターン

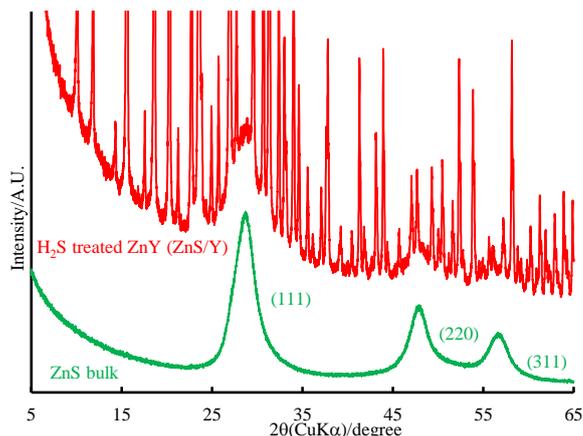


図 2. 硫化水素処理したゼオライト Y および硫化亜鉛粉末の XRD パターン

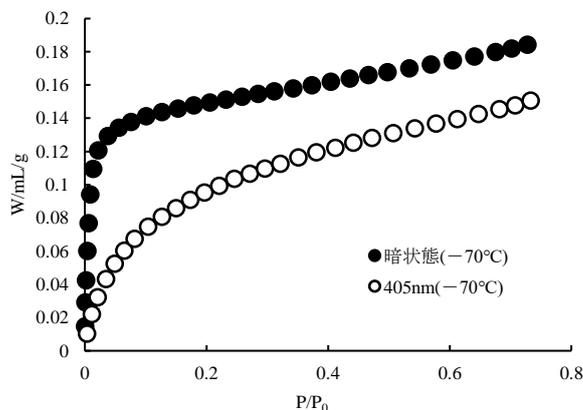


図 3. ZnS 導入ゼオライト Y の -70 °C における光照射下と暗状態での CO₂ 吸着等温線

軟体サンゴ由来のムラサキイガイ着生阻害物質の探索

鎌田 昂（静岡理科大学理工学部物質生命科学科）

二村和視・大島伊織（静岡県水産・海洋技術研究所）

1. 概要

ムラサキイガイは海中構造物に着生して被害をもたらす汚損生物である。汚損生物の付着はマリングロスと呼ばれる。マリングロスの影響から潮通しが妨げられると、寄生虫や真菌が大量に発生し、漁業関係者の作業に支障が生じる。また、発電所の導水管に着生することで給水を阻害し、冷却効率の低下を引き起こす。ところで、軟体サンゴは、柔らかく一見無防備に思えるが、体内に蓄える独自の天然生物活性物質による化学防御機構を有しており、寄生虫や病原菌などの疾病にかかりにくい。また、魚などから捕食されず、汚損生物の着生もみられない。そこで、毒性が低いSDGs対応型の防汚剤開発を目的として、沖縄県産のウミキノコ属軟体サンゴから着生阻害活性を有するリード化合物の探索を行った。

2. 「テルペノイドの単離と構造決定」

ウミキノコ属の軟体サンゴの採集活動は、2022年3月2日に沖縄県那覇市共同サイロ裏で琉球大学の研究者らと実施した。サンプルは、凍結乾燥後、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、酢酸エチルと水を用いて脂溶性画分と水溶性画分に分画した。そして、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、ヘキサン/酢酸エチル系で溶出した。得られた5つの画分に対し、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認められた画分に着目し、さらなる分離と精製を進めた。単離した化合物の構造解析では、本学先端機器分析センター所有の核磁気共鳴装置（JEOL ECA-400）を使用した。

ウミキノコ属の軟体サンゴから、新規化合物1種を含む総計7種の化合物（1-7）を単離・構造決定した。新規化合物1の相対立体配置を決定し、11,12-epoxycembrene-Aと命名した（構造未記載）。化合物2-6は全てセンブラン型のジテルペンであった。他方、化合物7のみがエレメン型のセスキテルペンであった。これらの成果は、ウミキノコ属軟体サンゴの進化と種分化の解明および分類学上の相関の解析に有益な知見となった。これまでに、化合物6と7は白血病細胞株であるp-388やHL-60などに対して細胞毒性が報告されていた。化合物5-7の構造を図1に示す。

3. 「ムラサキイガイ着生阻害活性の評価」

静岡県水産・海洋技術研究所の大型水槽にて化合物1-7のムラサキイガイに対する着生阻害活性を評価・検討した。ウェブロン紙1×20 cm²のサンプルゾーンおよびブランクゾーンを作成し、ムラサキイガイを固定した。遮光条件の流水中大型水槽内で3時間足糸を形成させ、対照区に付着した足糸の本数を計測し阻害率を求めた（図2）。結果として、化合物1、5-6に活性が認められた。中でも、化合物5の活性（0.16 μmol/cm²）が最も強かった。採集地の浅海では、ウミキノコ属の他にウネタケ属やカタトサカ属などの付着性軟体サンゴが優占種であった。一連の実験結果から、本研究で扱ったウミキノコは、高濃度で蓄積したセンブラン型のジテルペンによって他の付着生物から身を守り、限られた着生場所を確保していると考えられた。以上の結果から、軟体サンゴ由来のセンブラン型ジテルペンは、着生阻害リード化合物として有望である。

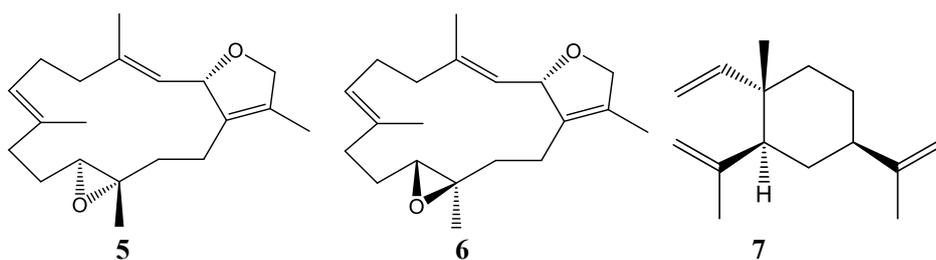


図1. 化合物5-7の構造

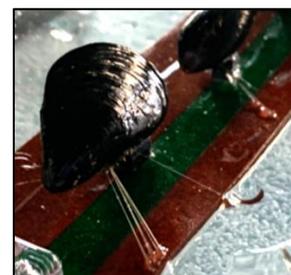


図2. 着生阻害試験

4. 謝辞

本研究は、科研費若手研究「21K14904」の支援を受けて実施しました。主体的に、実験に取り組んでくれた学部4年生の八木郁哉氏と長田大輝氏に感謝します。また、採集活動でご協力頂いた琉球大学農学部の石井貴広准教授と石上慎之甫氏に深謝致します。

5. 利用機器

核磁気共鳴装置・フーリエ赤外分光光度計・示差熱天秤分析装置

6. 令和4年度研究業績

(原著論文)

1. Ishii, T., Sato, K., Ito, G., Kawano, J., Takabe, W., Phan, C. S., Ishigami, S., **Kamada, T.*** Unusual cembrane diterpenoid isolated from the Japanese soft coral genus *Sinularia*. *Heterocycles* 104, 797-803, 2022.
2. Tani, K., **Kamada, T.**, Phan, C. S., Vairappan, C. S. New Bioactive sesquiterpenoid from Malaysian soft coral genus *Lemnalia*. *Heterocycles* 104, 1469-1476, 2022.
3. Ishii, T., Matayoshi, N., Taba, K., **Kamada, T.** Two new abietane diterpenoids from *Plectranthus barbatus*. *Chemistry of Natural Compounds* 58, 474-477, 2022.
4. Sato, K., Ishigami, S., Koike, M., Takegahara, H., Yamamoto, A., Kaneko, K., Tani, K., Ishii, T., **Kamada, T.*** New marine diterpenoid from the Okinawan soft coral, *Lobophytum* sp. *Natural Product Communications*, Article in Press, 2023.

(学会発表)

1. 石上慎之甫・佐藤光将・伊藤銀志・川野仁・高部稚子・**鎌田昂**・石井貴広 “沖縄県産の軟体サンゴから得られた新規骨格を有するジテルペンの化学構造と生物活性” 第66回香料・テルペンおよび精油化学に関する討論会 (2022年11月, 沖縄)
2. 深田峻介・川野仁・野中拓渡・佐藤光将・石上慎之甫・石井貴広・浅川義範・**鎌田昂*** “静岡県産ムチゴケ類が生産するテルペン類の化学構造と生物活性” 第66回香料・テルペンおよび精油化学に関する討論会 (2022年11月, 沖縄)

機能性高分子を用いたバイオマテリアルの開発

氏名 小土橋 陽平 静岡理科大学 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. 研究成果

(1) 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分解挙動 (学術論文(1))

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、酸化的環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。この分解はポリビニルアルコールの主鎖骨格の切断に由来することを明らかにした。スポンジ材料は高い表面積を持ち、分子やイオンの吸着システムやセンサーへの応用が期待される。

(2) 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評価 (学術論文(2))

細菌による感染症は、少子高齢化や生活習慣病などの基礎疾患人口の増加などから、我が国において近年増加している。特に手術後の傷口や医療デバイスと体の接合部は感染源であり、感染すると重篤な症状の誘発や再手術を要する。現状、患部を高分子などの被覆材により覆うが、感染症を完全には防げない。また、既存の抗菌薬への耐性を獲得した薬剤耐性菌が世界共通の課題となっており、世界保健機関(WHO)の報告によると2050年には関連する死者数が世界中で1000万人に上ると予測されている。近年、セミやトンボの翅が有するナノサイズのラフネス構造を模倣した材料が、薬剤耐性菌を含めた様々な菌に対し抗菌性を示すことが報告されている。しかしながら、高分子から作成されたナノラフネス構造による抗菌性については報告が限られている。特に、親水的な高分子からなるナノラフネス構造は、大きな表面積から水中でナノ構造を維持することが難しい。我々は、架橋構造を工夫することで、親水的なナノラフネス構造を簡便に調製し、ナノラフネス構造がグラム陰性菌およびグラム陽性菌どちらについても捕捉することを発見した。捕捉された細菌は、細菌死につながる膜の変形などが観察された。これらの抗菌性高分子は細菌からの感染を抑制する医療機器として応用が期待される。

3. 謝辞 研究の一部は、文部科学省 科学研究費助成事業 (20K21630, 22K08954), 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ました。

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, 紫外可視吸光度計, 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, 細胞実験室, 細菌実験室

5. 令和2年度研究業績

(学術論文) *Corresponding Author

(1) 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.

(2) K. Fujimoto, A. Saito, Y. Kotsuchibashi* (2022) ‘Cicada-wing-inspired nanopillar hydrogels consisting of poly(vinyl alcohol) and poly(methacrylic acid) for capturing bacteria through their flexibility and wide range of motion’ *ACS Macro Letters* 11, 727-732.

(3) A. Doda, M.S. Azad, Y. Kotsuchibashi, J.J. Trivedi, R. Narain (2022) ‘Investigation of alkali and salt resistant copolymer of acrylic acid and N-vinyl-2-pyrrolidinone for medium viscosity oil recovery’ *Canadian Journal of Chemical Engineering* 100, 1427-1438.

(学会発表)

(1) 小土橋 陽平, 藤本 一磨, 齋藤 明広 ‘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評価’ 第44回バイオマテリアル学会大会 (2022年11月 タワーホール船堀, 東京(ポスター))

(2) 齋藤 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 ‘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調製と抗菌性の付与について’ 第44回バイオマテリアル学会大会 (2022年11月 タワーホール船堀, 東京(ポスター))

(3) Y. Kotsuchibashi ‘Cicada-wing-inspired nanopillar hydrogels consisting of poly(vinyl alcohol) and poly(methacrylic acid) for capturing bacteria through their flexibility and wide range of motion’ 第71回高分子討論会 (2022年9月 北海道大学, 北海道(口頭))

(4) 内田 遥樹, 小林 大輝, 桐原 正之, 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分解挙動’ 第71回高分子討論会 (2022年9月 北海道大学, 北海道(ポスター))

(5) 勝部 皓太, 小土橋 陽平 ‘ベンゾオキサボロール系薬剤の為のジオール基を含有する高分子キャリアの調製’ 第71回高分子討論会 (2022年9月 北海道大学, 北海道(ポスター))

(6) 小土橋 陽平 ‘セミの翅のナノ構造を模倣した抗菌性高分子フィルムの開発’ 第71回高分子年次大会 (2022年5月 オンライン)

(7) 勝部 皓太, 小土橋 陽平 ‘ベンゾオキサボロール系薬剤の為の刺激応答性高分子キャリアの開発’ 第71回高分子年次大会 (2022年5月 オンライン)

(受賞)

(1) 小土橋 陽平, 第44回バイオマテリアル学会大会 ハイライト発表 (2022年11月, 日本バイオマテリアル学会)

食用植物の食品機能性評価に関する研究

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。AGEs は加齢とともに蓄積され、糖尿病などの生活習慣病の原因となる。AGEs の生成を防ぐ手法の1つとして茶や野菜、果実などの糖化反応を抑制する成分 (抗糖化作用成分) を多く含む食品を摂取することが挙げられる。また、糖化反応は途中で酸化反応を含むため、食品の抗酸化作用も重要と考えられる。本研究では静岡県西部で生産実績のある食用植物について、食品機能性、特に抗糖化作用と抗酸化作用について検証した。

2. 「陶片処理水がイチゴの食品機能性に及ぼす影響に関する研究」

近年開発された特殊な釉を塗布して作られた多孔質状の特殊陶器片により処理された水 (陶片処理水) は溶存水素濃度が上昇することが知られている。水素は強力な抗酸化能を持つため、水素ガスや水素水は様々な酸化ストレスに対して効果を有することが報告されているが、植物に関する効果としては農作物の収量の増加や糖度上昇などが知られている。本研究では14品種のイチゴについてそれぞれ通常水と陶片処理水で栽培を行い、収穫後、可食部である花托を薄くスライスし乾燥・粉末化した。乾燥粉末に超純水を加え80℃で75分間加温することで熱水抽出液を作製し、生体ストレス反応である糖化反応、酸化反応に対する効果を検証した。糖化反応抑制作用 (抗糖化作用) の評価はグルコースとタンパク質 (ヒト血清アルブミン) が結合して生じるAGEs が持つ蛍光 (励起波長370 nm、検出波長440 nm) を測定することで行い、酸化反応抑制作用 (抗酸化作用) は、DPPH (1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl) ラジカル消去活性評価法を用い、ビタミンEの水溶性アナログであるTroloxを標準品としてTrolox当量で算出・評価した。その結果、全てのイチゴ熱水抽出液に抗糖化作用・抗酸化作用が認められたが、陶片処理水により抗糖化作用が亢進した物は1品種、抗酸化作用が亢進したものは4品種にとどまった。このことから陶片処理水による食品機能の亢進は特定の品種に限定される可能性が示された。更に、陶片処理水による抗酸化作用の亢進について検証を行った結果、アスコルビン酸濃度の亢進が認められた。このことから陶片処理水は、一部のイチゴ品種のアスコルビン酸合成経路に影響を与えている可能性が示唆された。

3. 農作物 X に含まれる抗糖化作用成分の検証

農作物 X は一年生の草本植物であり、本学のある静岡県では年間を通して栽培され、その収穫量・作付面積は共に日本一である。果実が食用である一方で、葉、茎、根などはその一部が堆肥として再利用される以外は廃棄物として処分される。本研究では、農作物 X の非可食部についてAGEs産生抑制作用を検証し、新たな資材としての可能性を模索した。農作物 X の葉、茎、根及び、摘果した X の果実の皮部をスライスし、65℃で温風乾燥した後、粉末化した。葉については収穫時期が異なる4種類の品種について試料を作製した。乾燥粉末2g

を40 mLの精製水に加え80 °Cで75分加温後濾過することで熱水抽出液を得た。また、70% EtOH溶液を用い、49 °Cで4時間加温することでエタノール抽出液を作製した。抽出液の固形分濃度は2 mLを120 °C, 1時間乾燥させた後の重量変化から算出した。AGEs生成抑制作用は、ウシ血清アルブミンとグルコースを60 °C, 40時間反応させるタンパク糖化モデルにおいて、蛍光性AGEs（励起波長 370 nm/検出波長 440 nm）を測定し、評価した。また、エタノール抽出液を蒸発乾固した後、超純水で再溶解した試料を用い、疎水性カラムカートリッジ（OASIS HLB）及びアセトニトリル(ACN)による分離精製を行い、各画分の抗糖化作用を検証した。更に有効性を示した画分についてUV検出器付き高速液体クロマトグラフィー(HPLC-UV)を用いた分離分析を行った。秋に収穫された農作物Xの各部位の熱水抽出液の中で、葉が最も高いAGEs産生抑制作用を示した(17.12 ± 1.41 [%], (終濃度 1 mg/mL))。更に葉の熱水抽出液とエタノール抽出液を比較した結果、エタノール抽出液が有意に高いAGEs産生抑制作用を示した。また、葉の抗糖化作用は品種によって異なったものの、いずれも他部位と比較して強い抗糖化作用を示した。成分の単離同定を目指し疎水性カラムカートリッジにより分画したところ、30% ACN 溶出画分に強い抗糖化作用が認められた。この画分をHPLC-UVを用いて更に分析した結果、複数のピークが検出され、そのうち少なくとも2つの単離ピークに抗糖化作用が認められた。

4. 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ふくろい産業イノベーションセンター地域研究助成金によって行われました。

5. 利用機器

マルチ検出モードプレートリーダー, NMR, GC-MS, 食品機能評価室, 食品安全評価室

6. 令和4年度研究業績

(原著論文)

- (1) W. Takabe, T. Nagata, K. Nakamura, M. Asano, M. Yagi, Y. Yonei, Y. Kondo, and S. Sugiura. “Effect of ceramic-treated water on food functionality of strawberries.”, Glycative Stress Research. 9 (2), 63-72 (2022)

(学会発表)

- (1) 永露和樹, 高部稚子. “農作物Xの葉の抗糖化作用に関する研究” 第25回糖化ストレス研究会
- (2) 高部 稚子, 永田 剛大, 中村 香凜, 杉浦 伸一, 八木 雅之, 米井 嘉一. “イチゴの食品機能における特殊陶片処理水の影響” 第22回日本抗加齢医学会総会

(Cd,Zn)Se 及び CdSe/CdS 量子ドットの合成と光学特性

氏名 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。量子ドットの光学ギャップは、量子サイズ効果以外にも混晶組成やコアシェル材料の組合せによっても制御可能である。そこで本研究では、ワンバッチ法で合成した(Cd,Zn)Se 量子ドットと巨大シェルを有する CdSe/CdS コアシェル量子ドットの光学特性評価を行った。本研究の内、合成した量子ドットの結晶構造同定に本分析センターの装置(XRD)を利用した。

2. 「(Cd,Zn)Se 量子ドットの研究」

原料溶液中の Cd と Zn のモル比を変え合成した結果(左図)、Cd を含む場合は CdSe の結晶構造と一致し、Zn のみの場合は、ZnSe と一致した。この結果は、Se に対する Cd 原料の反応性が Zn 原料の反応性より極端に高く、量子ドットの生成過程で CdSe が優先的に析出するため、中心部が Cd を多く含み、外側に Zn を多く含む CdSe/ZnSe のコアシェル構造に近い量子ドットが生成したことが示唆される。

3. 「巨大シェル CdSe/CdS 量子ドットの研究」

CdSe/CdS 量子ドットは、CdSe 量子ドットを合成した後、精製してから再分散させ、酢酸カドミウム二水和物と硫黄を溶かした CdS 原料溶液を 250 °C で滴下することで合成した。右図の XRD が示すように被覆前は CdSe の回折パターンと一致していたが、被覆後 CdS の回折パターンと一致したことから、十分に厚いシェルにより被覆されていることが確認された。またこの量子ドットの光学特性評価を行った結果、巨大なシェルで光を吸収し、コアで発光する特異な光学特性が確認された。

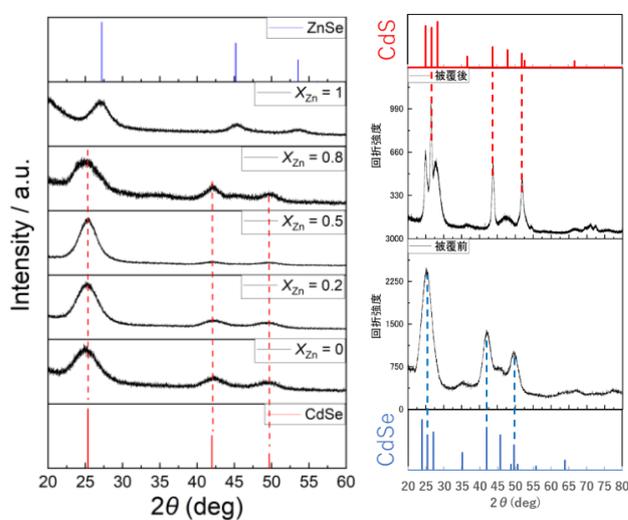


図1 (左)(Cd,Zn)Se と(右)CdSe/CdS 量子ドットの XRD パターン

4. 謝辞

本研究の一部は、JSPS 科研費(課題番号 21K18612)により行われました。

5. 利用機器

XRD

6. 令和4年度研究業績

(学会発表)

- (1) 牧野 宏樹、佃 諭志「ワンバッチ法による(Cd,Zn)Se 量子ドットの合成と光学特性」日本セラミックス協会 2023 年年会

(招待講演)

- (1) 佃 諭志「量子ドット蛍光体の合成と光学特性」第15回日本セラミックス協会 MFD 研究会

超音波が誘起する微小気泡反応場に関する研究

氏名 南齋 勉 静岡理科大学 理工学部 物質生命科学科 准教授

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・数百気圧の高温高圧場となる。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。

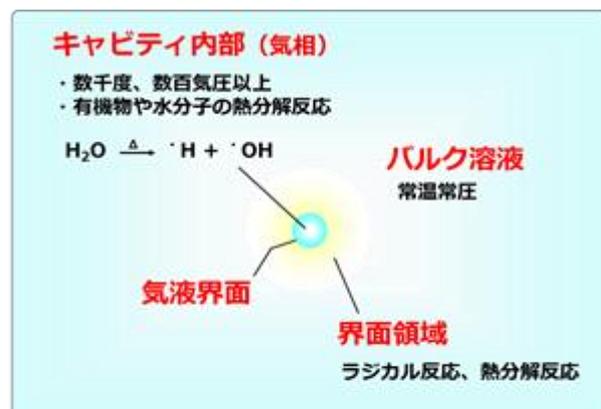


図1 超音波キャビテーション概略図

2. 「有機溶媒中におけるフッ素系界面活性剤の超音波分解」

超音波によって誘起される局所的な高温高圧反応場である超音波キャビテーションバブル(キャビティ)は、水中に比べて有機溶媒中でより活性となることから、我々のこれまでの研究で明らかとなってきた。水相系におけるイオン性界面活性剤は、界面活性作用により、キャビティの界面領域に吸着しやすく、また、揮発性が極めて低いため、キャビティ内へ揮発しにくいという性質がある。そのため、超音波分解はキャビティの界面領域で起こり、水相系のキャビティ気液界面領域についての情報を得ることができた。しかし、有機溶媒系では、エネルギーの利得がないため、一般的なイオン性界面活性剤は気液界面に吸着濃縮しにくい。これに対して、フッ化炭素を疎水基とするフッ素系界面活性剤は、気液(油)界面に吸着する特性から、有機溶媒中のキャビティ界面領域の物理化学的性質についての解明が期待できる。本研究では、有機溶媒中におけるフッ素系界面活性剤の超音波分解反応について検討した。予備的検討から、アルカンなどの極性の低い溶媒では界面活性剤が溶解しなかったため、脂肪族アルコールである1-オクタノールと芳香族アルコールであるベンジルアルコールをそれぞれ溶媒として用いた。実験としては、フッ素系界面活性剤 Perfluorodecanoic acid (PFDA) を溶解させ、20~1000 μM (mol/L)に調製し、照射ガラスセルにそれぞれ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後、30分間の静置を設けた。20 °Cの恒温水槽中に超音波振動子を配置し、周波数200 kHz、最大出力200 W で超音波を照射した。照射時間0, 30, 60, 90, 120 min の間隔でそれぞれ1 mL ずつ採取した。GC-MS を用いて定量し、濃度の経時変化から初期分解速度を算出した。

GC-MS の結果から PFDA の分子イオンピーク ($m/z=495$) は確認されなかったが、特徴的なフラグメントピークとして $m/z=131$, 181 のマススペクトルが検出された。各フラグメントピークには、超音波分解による分解生成物も含まれる可能性があるが、PFDA 濃度を変化させてピーク強度と比較したところ、

いずれのフラグメントピークについても、良い直線性を示したことから、濃度定量に用いた。ベンジルアルコールを溶媒とした 100 μM PFDA 溶液に対して超音波照射した際の照射時間に対する濃度変化を図 2 に示す。120 分間の照射時間に伴って、30%まで指数関数的に濃度が減少する結果となり、水相系の超音波分解反応と同様に、擬一次反応であることが示された。これに対し、1-オクタノールを溶媒とした系では、PFDA の濃度減少はほとんど見られなかった。これまでの我々の研究から、1-オクタノールとベンジルアルコール中のキャビティ平均温度はそれぞれ 4000 K と 9000 K と見積もられており、PFDA 分解は熱分解によるものと考えられることから、このキャビティ温度の差の影響が考えられる。PFDA のバルク初期濃度と初期分解速度との関係を図 3 に示す。バルク初期濃度の増大とともに分解速度の増加が見られるが、400~600 μM 付近で極大をむかえると、分解速度が減少に転じる傾向となった。この極大を持つ傾向は、我々が行なってきた水相系における界面活性剤の超音波分解速度の傾向と一致した。また、極大をもつ原因として、ミセル形成が提案されていることから、有機溶媒を用いた本系では、逆ミセルの形成による分解効率の低下が考えられる。今後、臨界ミセル濃度を測定することで、さらなる検討を進めていく。また、溶媒種などの条件を変えることで、キャビティ気液(油)界面領域の更なる解明が期待される。

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

5. 令和4年度研究業績

(原著論文)

- (1) K. Onoda, B. Nanzai, "Periodic Expansion and Contraction Phenomena in a Pendant Droplet Associated with Marangoni Effect" *Materials* **2022**, *15*, 239-246.
- (2) 本田兼吾, 南齋 勉 「界面活性剤の超音波分解によるキャビティ界面領域についての検討」 *超音波 TECHNO*, **2022**, *34*, 23-26.
- (3) 南齋 勉 「ドローン飛行に関する法制度とドローンを用いた雲滴サンプリング研究の紹介」 *エアロゾル研究*, **2022**, *37*, 1-5.

(学会発表)

- (1) 本田 兼吾, 鈴木 誠也, 南齋 勉 「イオン性界面活性剤の分解による超音波キャビテーションバブルの解明」 第 31 回ソノケミストリー討論会 A02
 - (2) 疋田和也, 脇川祐介, 南齋勉 「有機溶媒中におけるフッ素系界面活性剤の超音波分解」 第 31 回ソノケミストリー討論会 P08
- ほか7件

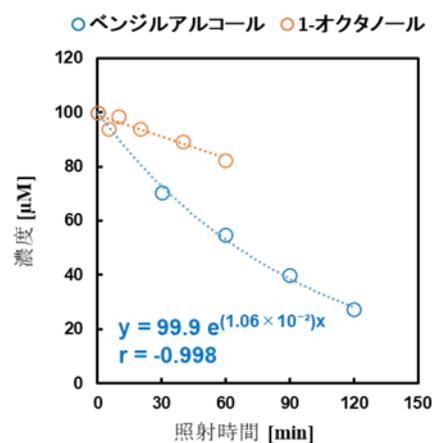


図 2 超音波照射に伴う PFDA の濃度変化

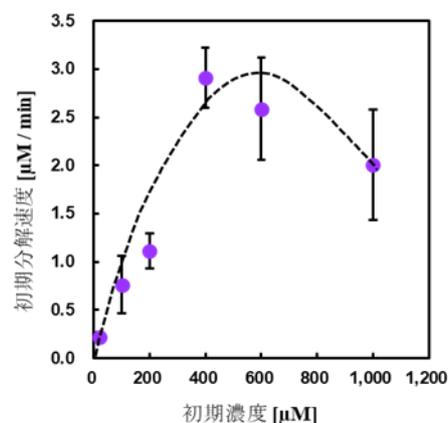


図 3 PFDA バルク初期濃度と分解速度

テトラセン多結晶のシングレットフィッシュョンに対するラジオ波効果

氏名 脇川 祐介 静岡理工科大学 先端機器分析センター 講師

1. 概要

低炭素社会の実現を背景に実用化が期待されている有機光電変換素子の開発において、三重項励起子の有効利用が素子高性能化への鍵として注目されている。中でも、有機素子の変換効率を劇的に引き上げる反応として期待されているのが、シングレットフィッシュョン (SF) である (図1)。SFは、光生成した一重項励起子 (S_1) から2つの三重項励起子 (T) を作り出す反応である。1光子から2つの電荷キャリアを生成できるため (最大電荷生成効率: 200%)、SFを応用した有機素子の研究が盛んに行われている。SFでは、反応中間体である T-T 対のスピンの挙動が収率を左右する。したがって、高効率の SF を示す新規材料の開発や、SF を利用した高性能の有機光電変換素子実現には、T-T 対挙動の解明が不可欠である。

本研究では、T-T 対挙動を解明するために、テトラセン(Tc)多結晶粉末における低磁場領域の発光検出磁気共鳴 (ODMR) を調査した [1]。発光測定と電子スピン共鳴 (ESR) を融合した測定手法である ODMR は、ラジオ波の吸収・放出による T-T 対の再結合量の変化に由来した発光強度の増減を測定し、T-T 対挙動を直接評価できる強力な手法である。

2. 実験方法

図2に、静磁場 (B_0) とラジオ波磁場 (B_1) を平行に配置したODMR測定装置の模式図を示す。X線回折 (XRD) 分析により多結晶であることを確認したTc粉末 (純度99.99%、シグマアルドリッチ) を石英ロッドに真空グリースで固定し、ESR試料管への封入と真空脱気を行った。ESR試料管を電磁石中央部に設置し、自作の同調回路付コイル ($Q \sim 30-50$) を用いて500 Hzで振幅変調されたラジオ波磁場を印加した。Tc粉末に波長440 nmのレーザーを照射して生じた蛍光 (F) は、光学フィルターと集光用凸レンズを用いてシリコンフォトダイオードで検出した。ラジオ波照射による蛍光強度の変化 (ΔF) を、振幅変調周波数に同期した二位相ロックインアンプを用いて位相検出した。測定はすべて室温で行った。

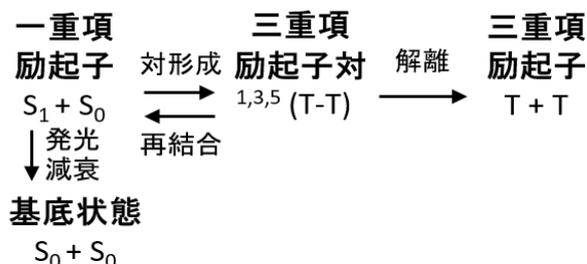


図1 シングレットフィッシュョンの反応過程。

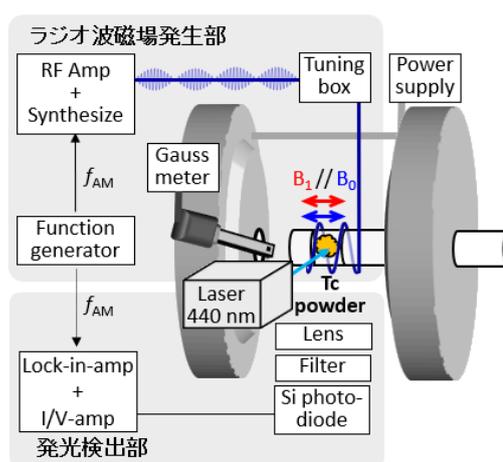


図2 ODMR 測定装置の模式図

3. 結果と考察

図3aに、500 MHzにおけるODMRスペクトルを示す。 $B_0 = 0$ mTにおいて観測されたODMR信号は光強度に対して線形に依存したことから、SFによって生成したT-T対のスピン状態間のESRに起因すると考えられる。ゼロ磁場におけるT-T対は、ゼロ磁場分裂定数(D^*, E^*)によってエネルギー的に分裂している。ESR可能なスピン状態間のエネルギー差(ΔE)は $|D^* - E^*|$, $|D^* + E^*|$, $2|E^*|$ で表され、Tc多結晶では557.6, 929.4, 1487 MHzに相当する。したがって、観測された500 MHzのODMR信号は、T-T対のスピン状態間のESRで誘起された蛍光減少であると考えられる。しかし、 ΔE よりも十分に低い85, 114 MHzにおいて、ゼロ磁場の蛍光減少と~5 mTで減少から増加に転ずるスペクトルが観測された。観測された85, 114 MHzにおけるゼロ磁場信号の強度は、500 MHzよりも一桁程度小さい。これらのODMRスペクトルは、T-T対

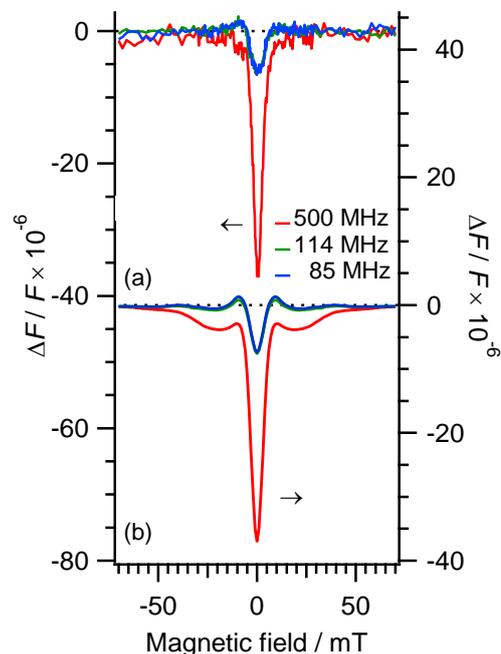


図3 Tc多結晶粉末で観測されたODMRスペクトル(a)と理論計算スペクトル(b)。

ダイナミクスに対する擬似磁場効果に由来すると考えられる。T-T対の寿命よりも周期が長いラジオ波を照射した場合、ラジオ波磁場はT-T対ダイナミクスに対して静磁場として寄与する。観測されたODMRスペクトルに対して、密度行列を用いた理論計算による解析を試みた。理論計算曲線は実験値を良く再現し(図3b)、理論計算からT-T対における解離速度と再結合速度がそれぞれ $6.0 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$, $1.2 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ であることを明らかにした。

本研究では、開発したODMR測定法がT-T対挙動を直接評価できることを実証し、極低温および強磁場を必要としない新たな分光法であることを示した。

4. 利用機器

XRD, PL

5. 令和4年度研究業績

(原著論文)

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

(学会発表)

- (2) ◦脇川祐介、生駒忠明 "P3HT 薄膜における光キャリア再結合のラジオ波効果" 第61回電子スピン共鳴サイエンス学会年会

(その他著書)

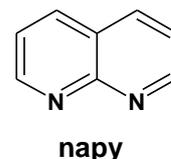
- (3) 脇川祐介 "有機半導体材料およびデバイスにおける電荷キャリア・励起子のスピンダイナミクス研究" *電子スピンサイエンス*, 20, 13-19.

1,8-ナフチリジン を架橋配位子とする新規二核ロジウム錯体の合成

氏名 小泉 武昭 静岡理科大学 先端機器分析センター

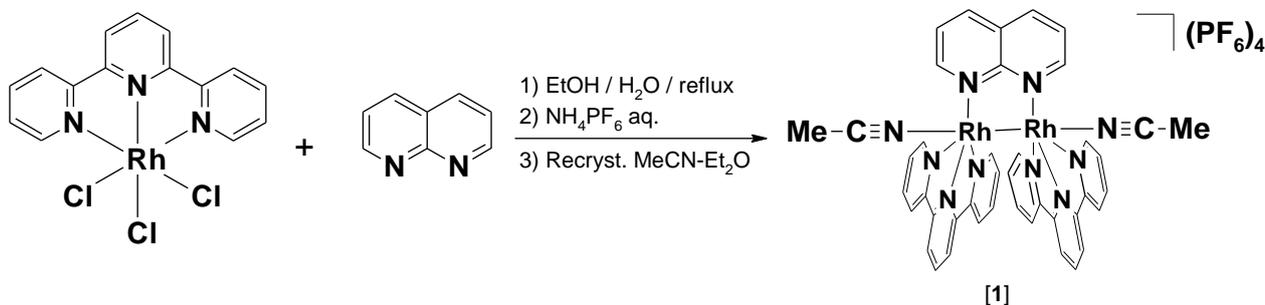
1. 概要

複数の金属イオンを有する複核錯体は、単核錯体では成しえない構造・機能を発現しうることから、大きな興味を持たれており、広く研究がおこなわれている。2個のピリジンが縮環した構造をもつナフチリジンは、金属に対する配位箇所を二つ持つことから、複核錯体を構築する上で有用な化合物である。特に、1,8-ナフチリジン (napy, Figure 1) は、2個の金属をお互いに非常に近い位置に固定し得る構造をもつ。そのため、短い金属—金属結合を持つ錯体を合成することが可能である。これまで、数種類の金属において napy を配位子にもつ二核金属錯体が報告されてきており、筆者も以前に Ru, Ag を用いた二核錯体の合成に成功している。しかしながら、その数は限られており、それぞれの化合物の化学的性質や機能に関する知見も未だ限られている。本研究では、配位子として napy を有する新規 Rh 二核錯体を創製し、その構造および機能について検討した。



2. napy を架橋配位子にもつ Rh(II)-Rh(II)二核錯体の研究

Rh(III)錯体 $[\text{RhCl}_3(\text{tpy})]$ (tpy = 2,2':6',2''-terpyridine) に対して 0.5 当量の napy を加え、EtOH-H₂O 混合溶媒中で加熱還流し、ヘキサフルオロリン酸アンモニウムで処理することにより、黒緑色の生成物を得た。



アセトニトリル—ジエチルエーテルから再結晶することにより単結晶を作成し、X線結晶構造解析 (Rigaku XtaLaB Synergy-DW: 東京工業大学オープンファシリティーセンター) を行った。得られた分子構造を Figure 1 に示す。napy の 2 個の N 原子それぞれに $[\text{Rh}(\text{tpy})]$ ユニットが配位した二核構造をとっており、Rh-Rh の結合軸上には再結晶で用いたアセトニトリルが配位している。結晶学的には Rh-Rh 結合の中心—C5—C4 を通る 2 回軸を有している。Rh1-Rh1* 間距離は 2.6209(4) Å であり、比較的短い金属—金属結合を形成している。2 個の tpy 配位子の中央の N 原子間の距離は 3.125 Å であり、Rh1-Rh1* 距離よりも長くなっている。通常の π - π スタッキングは約 3.3~3.7 Å であることから、2 個の tpy 配位子間で立体反撥が起こり、お互いにやや遠ざかるような構造をとっている。napy 配位子の N1...N1* 距離は 2.333 Å であり、Rh1-Rh1* 距離よりも短いため、Rh-Rh 結合軸に対して 23.3° 傾いて配位している (Figure 1(b))。一方、2 個の tpy と Rh-Rh 結合軸間のねじれ角はそれぞれ約 107° であったことから、これらの間は直交からわずかに傾いた配置を取っており、且つ 2 個の tpy はお互いにほぼ平行であることがわかった。

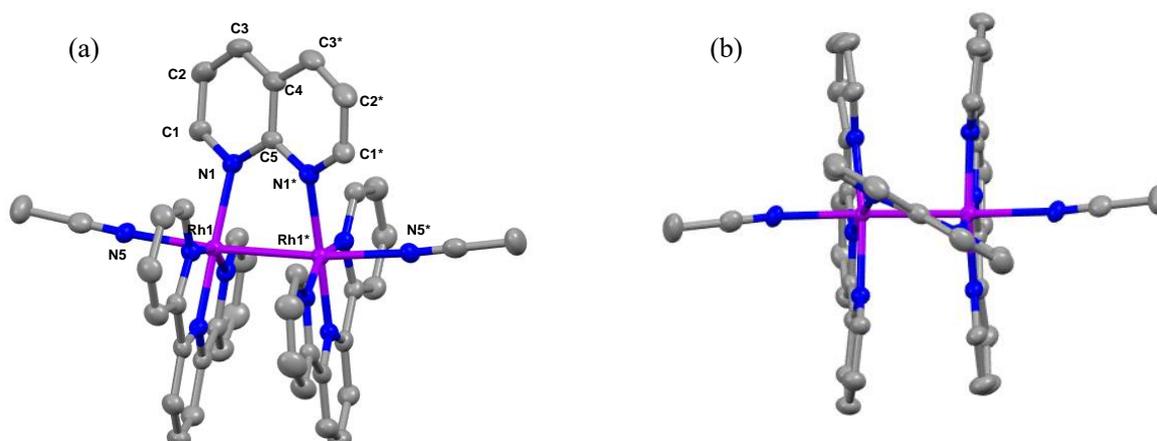


Figure 1. a) [1]の分子構造. 水素原子、カウンターアニオンおよび結晶溶媒分子は省略してある.
b) Top view.

[1]はカウンターアニオン (PF_6^-) を4個有しており、金属数と鑑みるとそれぞれのRhは+2価と帰属できる。原料である $[\text{RhCl}_3(\text{tpy})]$ のRhは+3価であるので、反応中に還元が起こっていることがわかる。[1]をアセトニトリルに溶解したところ、赤橙色を呈した。再結晶前の[1]について、アセトニトリル- d_3 中で $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを測定したところ、動的な挙動があると考えられるスペクトルが得られた。おそらく反応系中に残存しているClがRhに対して着脱しているものと思われる。[1]のアセトニトリル溶液に対して過剰量の塩化物イオンを添加すると、赤橙色透明であった溶液から橙褐色の沈殿[2]が速やかに生じ、溶液の色はほぼ消失した(Figure 2)。[1]はアセトニトリルに対して可溶、メタノールに対して不溶であるが、[2]は溶解性が逆転し、アセトニトリル不溶、メタノール可溶となった。これは、対アニオンが PF_6^- から Cl^- へと変換されたことに加え、[1]でRhに配位していたアセトニトリル分子がClに置き換わっているためであると思われる。以上より、この錯体はアニオン認識・捕集剤として利用可能であると考えられる。

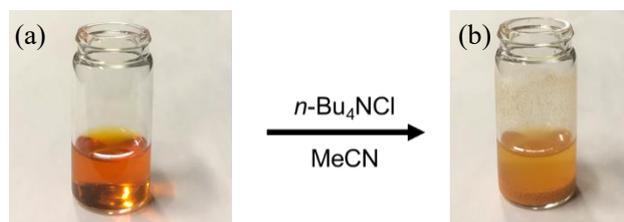


Figure 2. a) [1]のアセトニトリル溶液, b) 過剰量の $n\text{-Bu}_4\text{Cl}$ の添加後

3. 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東京工業大学 オープンファシリティセンター・清悦久技術専門員に感謝申し上げます。

4. 利用機器

核磁気共鳴、赤外吸収スペクトル

5. 令和4年度研究業績

(原著論文)

- (1) “Photoinduced Catalytic Organic-Hydride Transfer to CO_2 Mediated with Ruthenium Complexes as NAD^+/NADH Redox Couple Models”, Y. Kinoshita, N. Deromachi, T. Kajiwara, T.-a. Koizumi, S. Kitagawa, H. Tamiaki, K. Tanaka, *ChemSusChem*, **2023**, e202300032 (open access).

2. 修士論文研究報告

1. 電解現象を利用した超硬合金のミーリング加工の研究
 システム工学専攻 陳 俊達
 指導教員 後藤 明弘
2. 環境型固体触媒とマイクロ波・超音波照射に基づく BDF の合成と応用
 システム工学専攻 久米山 光希
 指導教員 十朱 寧
3. CVT 用金属ベルトのリング強度に関する研究
 システム工学専攻 宿島 圭人
 指導教員 三林 雅彦
4. 窒素プラズマを用いた InN 成長および $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ 混晶成長に関する研究
 システム工学専攻 原田 航希
 指導教員 小澤 哲夫
5. 次亜塩素酸ナトリウム五水和物を用いた新規合成反応
 材料科学専攻 辻本 夏月
 指導教員 桐原 正之
6. スルホニルハライドの簡便合成法の開発
 材料科学専攻 山原 翔
 指導教員 桐原 正之
7. 海岸植物ダルマガクが生産するジテルペン配糖体の化学構造と免疫調整作用
 材料科学専攻 川野 仁
 指導教員 鎌田 昂
8. ベンゾオキサボロール系薬剤の為のジオール基を含有する高分子キャリアの調製
 材料科学専攻 勝部 皓太
 指導教員 小土橋 陽平
9. イオン性界面活性剤の超音波分解によるキャビテーションバブルとその界面領域に関する解明
 材料科学専攻 本田 兼吾
 指導教員 南齋 勉

電解現象を利用した超硬合金のミーリング加工の研究*

Milling of sintered carbide using electrochemical reaction

陳 俊達 †

CHEN JUNDA

1 序論

冷間鍛造により高精度・高機能の部品を製造するため、金型材料として、強い負荷に耐えられる超硬合金が注目されている。一般的に、超硬合金は放電加工により加工されることが多いが、加工時間が長く、加工表面にクラックが発生するという問題がある。一方、近年、切削工具の分野で大きな技術進歩があり、超硬合金でも加工できるようにはなってきている。しかし、加工速度が遅い上、工具費用が高いという問題がある。

そこで本研究では、超硬合金の高速な加工方法として、電解現象を利用したミーリング加工の研究を行っている。Fig.1 に示すように、導電性の本体と絶縁性の切れ刃を持つ回転工具を使用して、超硬合金表面のCoを電解反応により溶出させ、Coが溶出して脆くなった部分を切れ刃により低負荷で除去加工しようとする方法である。過去の研究では、この方法により切削抵抗を大幅に低減することができ、超硬合金の高速加工の可能性を示すことができた。しかし、これまでの加工実験では、実際の加工量は小さく、高速加工と言えるような加工ではなかった。そこで、本論文では、この加工方法により高速加工を実現するための方法について検討した。

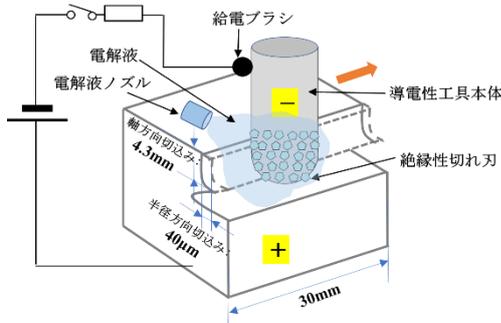


Fig.1 加工方法の概略

2 高速加工の検討

Fig.1 に示すような浅い切込みの加工実験では、加工時の平均の電解の電流値は約3Aであった。加工の際に流れた電荷がすべてCoの Co^{2+} イオンとしての溶出に使われたと仮定した場合、Coを溶出することにより、脆弱化できる超硬合金の重量は、約0.423[g/min]と計算できる。この

速度で超硬合金を除去しても、高速加工とは言えない。そこで、本章では、高速加工を実現するための検討を進めた。電解作用によりCoを溶出させた部分を除去加工すると考えると、どれだけ高速加工ができるかは、電解の電流でおおよそ決まることになる。すなわち、高速加工を実現するためには、電解の電流を大きくする必要がある。しかし、これまでの加工実験では流れた電解の電流は3Aであった。そこでFig.1に示すような浅い切込みの加工実験で電流を上げることが理屈上可能であるかどうかを確認するため、Fig.2に示すようなモデル(Fig.1のように加工しているところを上から見た様子)を用いて、流れる電流値を計算し、どれくらいの値まで電流が流れるかを確認した。計算した結果は、約2.5Aであり、おおよそ実際の電流値と合致する。すなわち、これまでのような数10µm程度の浅い切込みの状態では、電解の電流を上げることは困難であり、本方法で高速加工を行うことは困難であることがわかる。そこで、電解電流を上げる方法を検討した。電解の電流は、対向面積に比例するので、工具と工作物の対向面積を増やす方法を検討した(Fig.3)。

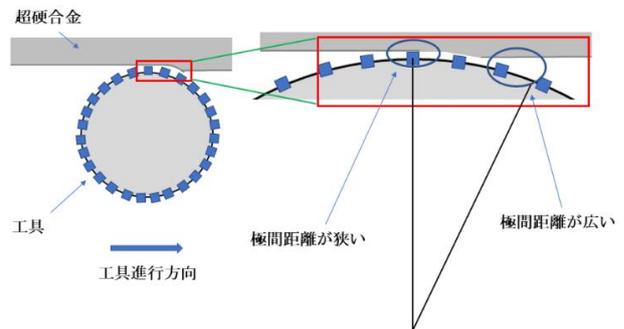


Fig.2 上から見た加工のイメージ (浅い切込みの場合)

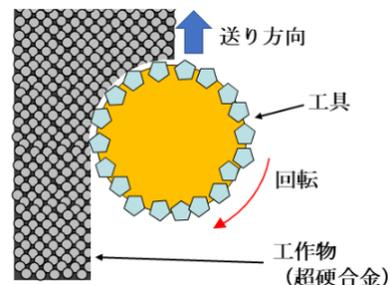


Fig.3 上から見た加工の様子 (切込みを大きくした場合)

* 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

3 大切込み量での加工実験

Fig.3 に示すように、工具と工作物の対向面積を大きくすることで、電解の電流の値を大きくすることができるかを確認するため、切込み量を大きくした場合の加工実験を行った。加工実験にφ10mmのダイヤモンド電着工具を使用した。半径方向の切込みを5mmとし、軸方向の切込みを4mmとした。印加電圧を5Vとし、工具送り速度を変えて加工を行い、それぞれの条件での電流を調べた。各条件で1分間加工した。その結果をFig.5に示す。横軸は工具の送り速度であり、縦軸は各条件での電解の電流値である。工具送り速度が0.8mm/min程度以上になると、流れた電流が約30A程度であった。工具送り速度が1.2mm/minを超える頃から、目視で時々放電の発生が見られるようになり、工具の送り速度が速くなるに従い、頻度が上がった。工具送り速度が2.2mm/minでは、短絡が発生したので、加工を停止した。比較のため、電解無しの場合と同様の加工試験を行った。電解なしの場合には、0.2mm/minの送り速度の加工はできたが、0.3mm/minの場合は、機械の過負荷エラーのため加工ができない場合があった。すなわち、今回の条件では、電解を行うことで、電解無しの場合に5倍以上の速度で加工できたことになる。

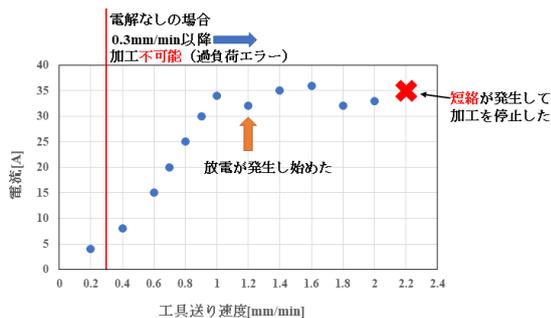


Fig.5 工具送り速度と電流値の関係

しかし、Fig.5に示すように約30Aの電流が流れた場合に、その電荷がすべてCoの溶出に使われたと仮定した場合、加工速度は約14mm/minと計算できるが、実際にはそのかなりの前で短絡が発生し、加工ができなかった。その理由を調べるため、Fig.5に示した加工試験に用いた工具のそれぞれの条件の加工後の様子を観察した。その結果をFig.6に示す。送り速度0.2mm/minの場合は、工具に加工層が付着していないが、送り速度が0.4mm/min以上になると、工具のダイヤモンド砥粒の間に、加工層が付着していることがわかった。付着物の成分を確認するため、EDSにより元素分析を行った。付着物の中に、工作物である超硬合金の成分であるCoやWが検出された。また、送り速度0.8mm/minの場合は、工具の加工に使われた部分をテスターで抵抗を測定すると、未加工の部分に比べて抵抗が下がっていたことから、工具への付着物は導電性があったことがわかる。以上の結果から、Fig.5に示した実験では、電流が30A程度流れていたが、そのうちのある程度の割合は工具に付着した導電性の加工層を介して流れたと推測できる。そのため、電流値から計算される加工速度で加工ができなかったと考えられる。

送り速度 0.2mm/min で加工した場合の様子と、送り速

度 0.8mm/min で加工した場合の様子を Fig.7 に示す。送り速度が 0.2mm/min の場合には電解液は、電解で発生したガスの影響とみられる白濁していた状態であった。しかし、送り速度 0.8mm/min の場合には、放電が発生し、電解液は最後には白濁しておらずほぼ透明な状態であった。実際の加工の様子からも工具に付着した加工層が電解現象を阻害したことがわかる。

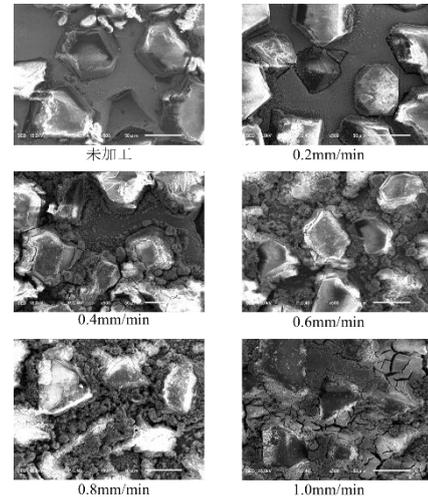
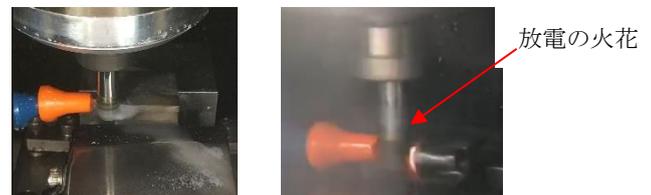


Fig.6 工具の様子



(a)送り速度 0.2mm/min (b) 送り速度 0.8mm/min

Fig.7 加工時電解液の様子

7 まとめ

- ・今回実験の条件では、電解を行うことで、電解無しの場合に5倍以上の速度で加工できた。
- ・加工中に約30Aの電流を流すことができた。しかし、流れる30Aの電流から計算される加工速度は、実際の加工速度と比較すると著しく遅かった。その理由は、30Aの電流のある割合は電解の電流ではなく、工具に付着した導電性の加工層を介して流れたと考えられる。今後、工具への加工層の付着を防止することができれば、加工速度の向上は実現できると考えられる。

8 参考文献

- 1) 王思聰, 後藤昭弘, 中田篤史, 白井康介, 脇川祐介, 坂部晃紀, 陳俊達, 早川邦夫: 電解現象を利用した超硬合金のミーリング加工の研究 ―切削抵抗の測定と加工現象の調査―, 電気加工学会誌, Vol. 52, No. 35, (2020) 22-30

環境型固体触媒とマイクロ波・超音波照射に基づく

BDF の合成と応用[‡]

Bio-diesel Fuel (BDF) Synthesis and Application by Microwave and Ultrasonic Irradiation Based on Environmental Solid Catalyst

久米山 光希 [§]

Mitsuki KUMEYAMA

1. 緒言

世界のエネルギー消費量は年々増加傾向にあるが、それによって化石燃料の枯渇や化石燃料の利用で排出されるCO₂による地球温暖化が問題となっている。バイオディーゼル燃料(BDF)は、CO₂排出量の低減につながり、エンジンに実用可能なことが実証されたため、将来有望な代替燃料として注目されている¹⁾。

本研究では洗浄の必要のない、環境型固体触媒である卵やアサリの殻などを用いた BDF 合成法を提案することを目的とする。研究では、まず、卵やアサリの殻の調製を行った。続いて、超音波・マイクロ波を用いる BDF 合成実験を実施するほか BDF の合成率を測定した。最後に、製造した BDF の燃料特性を調査した。

2. BDF 合成原理

BDF 合成の化学反応式を図1に示す。植物油とメタノールおよび触媒に超音波またはマイクロ波を照射し、エステル交換反応することで、脂肪酸メチルエステル(FAME)とグリセリン(Glycerin)が生成される。この脂肪酸メチルエステル(FAME)が BDF として用いられる。

従来の BDF 合成反応は加熱と攪拌が必要であるが、本研究では、BDF 合成反応の効率化を図り、超音波の乳化特性とマイクロ波の選択的加熱特性に基づく新しい BDF 合成法を提案する。

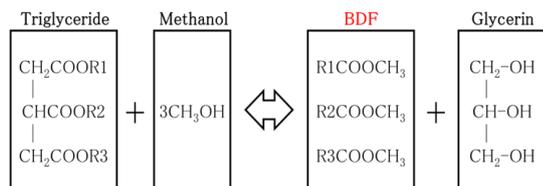


図1. BDF 合成原理

3. 実験方法及び実験条件

3-1. 触媒の調製

本研究では、固体触媒として卵の殻とアサリの貝殻を用いた。卵の殻とアサリの貝殻は主成分が炭酸カルシウム(CaCO₃)とされているが、研究では、卵の殻とアサリの貝殻を378Kで2時間乾燥させ、その後1173Kで2時間焼成し、

酸化カルシウム(CaO)を生成した。

調製した触媒は粉末 X 線回折分析装置(リガク株式会社 Smart lab)を用いて結晶骨格構造の解析を行った。

3-2. BDF 合成実験

マイクロ波 BDF 合成システムの概要を図2に示す。BDF 合成実験では、まず、攪拌機および超音波を用いて乳化させた植物油およびメタノールを試験管に投入した。次に、試験管に固体触媒を投入し、最後にマイクロ波化学反応装置(Biotage 社製 Initiator+) でトランスエステル化を行った。

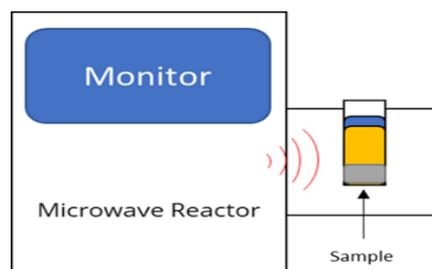


図2. マイクロ波 BDF 合成システム

3-3. BDF の特性評価

BDF の特性評価では、本研究で製造した BDF の粘度と熱効率を測定・評価した。粘度は粘度測定器(NDJ-5S)を用いて、10-40℃における粘度を測定した。熱効率の測定は図3に示す燃焼実験にて実施した。電気負荷を0~1000Wまで500Wずつ増やし、500Wごとに5ml 辺りの燃料消費時間

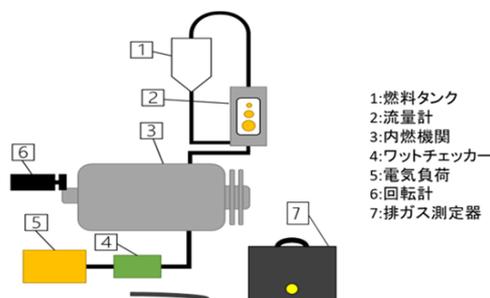


図3. 燃焼実験の概要

[‡] 2022 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

を計測した。燃料は軽油 80%と製造した BDF20%の混合燃料を使用し、軽油 100%との比較を行った。

4. 実験結果と考察

4-1. 触媒の解析

図4にXRDによる結晶骨格構造分析結果を示す。横軸に検出角度、縦軸にX線強度を示す。計測の結果、卵の殻はLimeと呼ばれる酸化カルシウム的一种であることが確認された。これは、アサリの貝殻も同じ結果である。

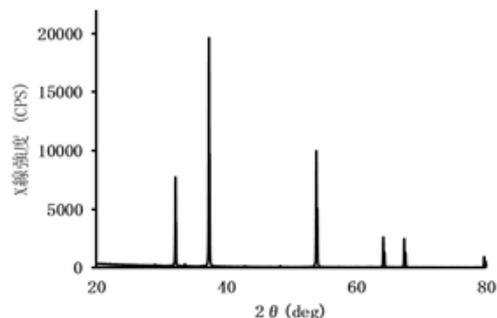


図4. XRDによる結晶骨格構造解析

4-2. BDF 合成実験

図5に90℃、2-10分のBDF合成率変化を示す。横軸に合成時間、縦軸にBDF合成率を示す。90℃の試料は2分時点でBDF合成率88.35%、6分で最大95.30%に達した。従来のBDF合成法よりも大幅に時間の短縮が可能である。

次に、図6に触媒の種類を変化させるBDF合成実験の実験結果を示す。横軸に触媒の種類、縦軸にBDF合成率を示す。アサリ触媒の方が卵触媒よりもBDF合成率が約7%低い結果となった。アサリの貝殻は粒径が大きく、乳化油と触媒の接触面積が卵の殻よりも減少したため、合成率が低くなったと考えられる。

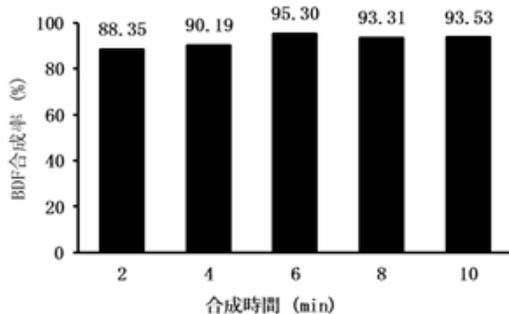


図5 90℃、2-10分のBDF合成率変化

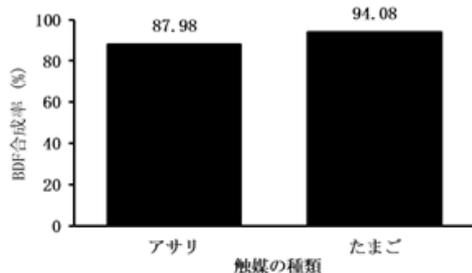


図6. 触媒の種類を変更したときのBDF合成率変化

4-3. BDF 特性評価

図7に製造したBDFの粘度測定結果を示す。原材料である菜種油の粘度と比べると大幅に粘度が低下していることが確認できた。しかし、BDFの品質規格であるJIS K2390では、40℃で動粘度3.5-5.0mm²/sと規定されており、規格内には収まらなかった。

図8に2種類の燃料の熱効率測定結果を示す。軽油100%と軽油80%BDF20%の混合燃料は熱効率がほぼ同じであることから、熱効率の観点ではBDFは軽油の代替燃料として利用可能である。

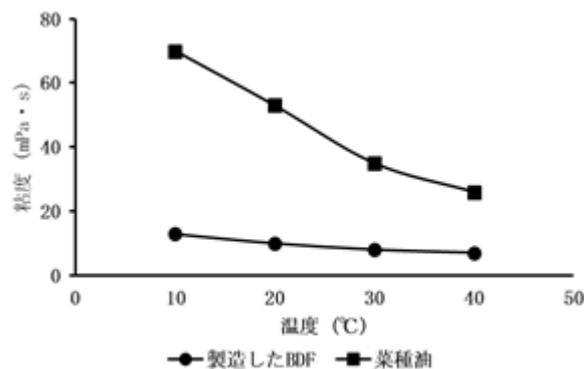


図7. 製造したBDFの粘度

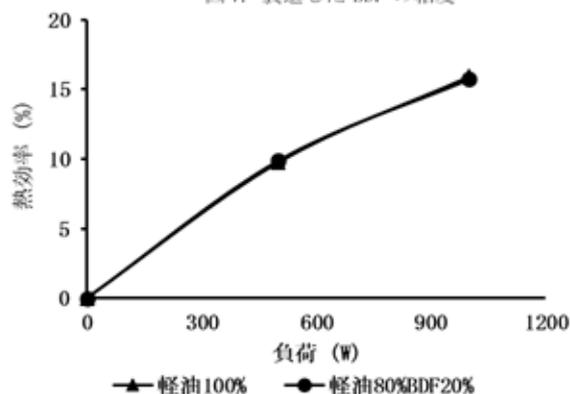


図8. 製造したBDFの熱効率

5. 結論

- 1) 卵の殻およびアサリの貝殻はLimeと呼ばれる酸化カルシウム的一种である。
- 2) マイクロ波照射を用いるBDF合成では、2-10分という短時間で、BDF合成率が90%を超えることから、新たなBDF製造法として有効である。
- 3) 熱効率の観点からすれば、BDFは軽油の代替燃料として十分利用可能だと考えられる。

謝辞

本研究を進行するにあたり、終始ご指導を賜りました静岡理工科大学理工学部機械工学科十朱寧教授及びその他多くの先生方、研究室の皆様にご感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 坂志朗, バイオディーゼルのすべて, (2006), アイピーシー株式会社.

CVT 用金属ベルトのリング強度に関する研究

Study of fatigue strength on Rings for Metal Pushing V-Belt Type CVT

宿島 圭人
Keito Shukushima

1 緒言

地球環境問題の観点から自動車の低燃費化が強く望まれており、近年の自動車用変速装置には燃費向上に有利なベルト式の無段変速機（以下 CVT）が多用されている。CVT 用金属ベルトはリングとエレメントで構成されている。（図 1 参照）リングには様々な力が作用し¹⁾、高い負荷がかかるため、金属ベルトの寿命に大きな影響を与えている。この金属リングの耐久性をタイムリーに評価、確認するためにはリング単体での疲労評価を行う必要がある。しかし、現在行われているリング単体の評価試験は金属ベルト（リング+エレメントのサブアッシで行う）の実機ベンチ評価と比べると、疲労破壊起点が異なることが多く、部品としての適正な強度評価ができていないと必ずしも言えない状況である²⁾。本研究の目的は、このような状況を鑑みて、リング単体での疲労評価方法を、応力解析、破壊解析技術を活用することにより確立し、より高強度なリング材料を開発することである。

本実験では、疲労強度向上として材料成分の見直し及び製造工程の改善（時効処理とバレル工程の変更）を行った。（材料成分の見直し及び時効処理条件の変更は、疲労強度向上が見られなかったため詳細は割愛する。）

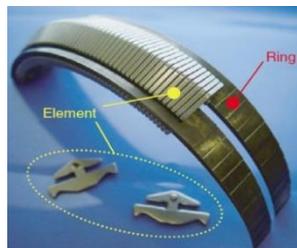


図 1 CVT 用金属ベルト¹⁾

2 供試材

本実験ではリング量産材料であるマルエージング鋼（以下 LM-1）をベースとし、試験方法の検討をした。表 1 に LM-1 の材料成分、表 2 にバレル条件を示す（検討を進める過程で、バレル工程に起因する表面傷が主な疲労起点であると判明）。また、本実験にて使用したすべての試験片は量産工程にて時効処理及び窒化処理を行っている。図 2 にリング形状を示す。また、図 3 に薄板疲労試験の試験片形状を示す。

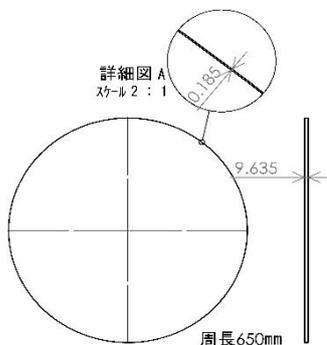


図 2 リング形状

表 1 LM-1 の材料成分 (wt%)

Ni	Mo	Co	Al	Ti	Fe
18.5	5.8	12.5	0.1	0.5	...



図 3 薄板疲労試験試験片

表 2 バレル条件

	量産材	条件 A	条件 14
	粗加工	粗加工	仕上加工
使用設備	EVF-10R-090	EVF-04	EVF-04
研磨層容量	330L	40L	40L
メディア種類	87-F20H (A#600 55%)	87-F20H (A#600 55%)	V3-A4. 5 (A#3000 92%)
投入量	170±1kg	10~12L	10~12L
水量	105±1L	10L	10L
CPD 量	600±50ml	35ml	35ml
槽回転数	140rpm	200rpm	200rpm
加工時間	21min	22min	40min
ワーク数	252 個	12 個	10 個

3 試験方法

以下に 2 種類の試験方法と、その疲労破面を SEM にて観察し、疲労起点をベンチ試験と比較した結果を示す（引張疲労試験は実験結果が取れないため割愛）。

3.1 ローラ曲げ試験（多点疲労試験）

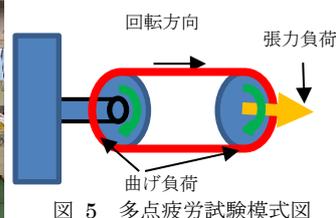


図 5 多点疲労試験模式図

図 4 多点疲労試験機

試験材料であるリングに、一定の引張荷重をかけながらローラにより曲げ応力により応力振幅を与え、疲労強度を比較する。図4に試験機、図5に試験機の模式図を示す。

3.2 薄板疲労試験

本実験では板厚を変更することで、曲げによる応力勾配を下げ、実機と同じ内部起点の疲労破壊にすることを旨とした ($t=0.185 \rightarrow t=0.25$)。試験機を図6に、原理図を図7に示す。試験片をローラに巻きつけ往復運動による繰り返し曲げ負荷を与え、疲労強度と破壊起点を確認した。



図6 薄板疲労試験機

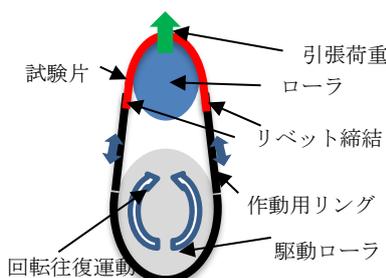


図7 薄板疲労試験機模式図

4 評価方法の選定

4.1 実機ベンチでの破壊起点との比較

実機の疲労起点はリング表面傷及びリング中央外周の窒化層と境界付近（以後窒化層境と呼ぶ）である。図8にリング断面の模式図及び各試験での疲労起点を示す。

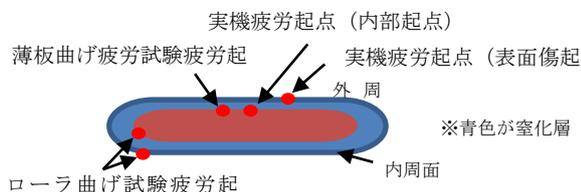


図8 破壊起点位置

4.2 多点疲労試験

疲労起点の破面画像を図9に示す。本試験では疲労起点がリング内周端部表面であったことから、疲労起点が一致しているとは言えない。(注 赤矢印が起点) これより現状この試験方法では疲労評価として適切ではないと考えられる。

4.3 薄板疲労試験

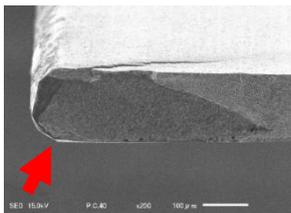


図9 ローラ曲げ試験破面画像

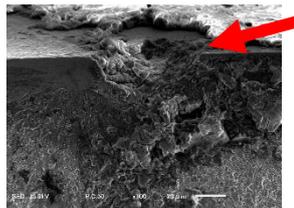


図10 薄板疲労試験破面画像

疲労起点の破面画像を図10に示す。この試験では、疲労起点が外周表面傷であり、実機と同じであることが確認された。ローラ径を変更することでS-N線図も取得可能であるため、バレル工程改善品についてスクリーニング評価をこの試験で行った。

5 スクリーニング評価結果 (バレル工程改善品)

薄板疲労試験にてスクリーニング評価を行った。それぞれのバレル条件のS-N線図を図11に示す。

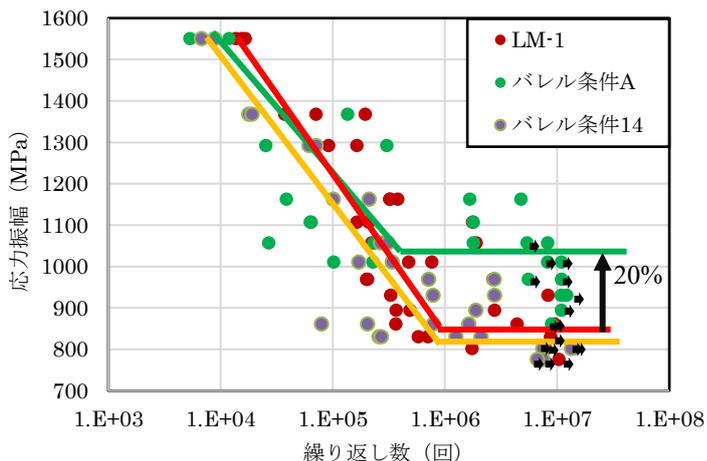


図11 バレル条件変更結果

6 結言

本研究では、CVT用金属ベルトのリング単体疲労評価方法の確立、バレル研磨条件の適正化を行い以下の結論を得た。

- (1) 疲労評価方法の確立
 - ・薄板疲労試験において、板厚を調整することにより、表面・内部のいずれの疲労起点も再現可能であることがわかった。
 - (2) バレル条件の適正化
 - ・バレル条件変更品は条件Aについて、バレル傷深さが改善し、量産材(LM-1)より約20%疲労耐久限が向上した。
 - ・バレル条件14の疲労強度は量産材と同等であった。
- 以上、統括すると材料及び時効条件については、現状の量産条件が適切であると確認できた。一方で、ベルトのベンチ耐久試験における主な疲労起点がバレル傷であることを考慮すると、バレル工程の改善が疲労強度向上に最も有効であり、今後も本研究で確立した単体評価法は、ベルト強度向上の取り組みに大いに活用できると考える。

文献

- 1) 矢ヶ崎徹、青山英明、斎藤俊博、石井和夫、岡田善成、有川守：CVT用金属ベルトの開発、『Honda R&D Technical Review Vol.14 No.1』,(2002),pp182
- 2) 久保田健斗 卒業論文(2020)『CVT用金属ベルトのリング強度に関する研究』

窒素プラズマを用いた InN 成長および $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ 混晶成長に関する研究**Study of InN and $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ Mixed Crystals Grown by using Nitrogen Plasma Process

原田 航希††

Koki Harada

1. はじめに

窒化物化合物半導体とその混晶半導体は、光エレクトロニクス分野で期待されている。特に、InN はバンドギャップが 0.65eV と窒化物半導体の中で最も狭く、最も広い AlN(6.3eV)と $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ 混晶と成ることで近赤外から深紫外までの非常に広いバンドギャップを有する半導体材料となり、近年最も注目されている材料である。しかし InN および $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ の結晶成長の問題点として、InN の分解温度が約 600°C と低いため、低温成膜が必要である。また $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ と既存のサファイア基板間の格子不整合率が大い。本研究では、アモルファス In_2O_3 に窒素プラズマを照射することで InN を形成する新しい手法を提案した。また、InN 転換層をベース基板として反応性 RF マグネトロンスパッタリング法による $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ 混晶成膜を行うことで格子不整合を緩和し、更なる高品質化を目指した。

本研究の目的は、窒素プラズマを照射することでアモルファス In_2O_3 基板から InN 転換層を形成することで、InN 基板の新しい育成技術を構築することである。加えて、InN 転換層基板を用いて、反応性 RF スパッタ法により $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ 混晶成長に応用することである。具体的には、1) 形成された InN 転換層の配向性と成膜条件(反応温度、反応容器内圧力、窒素プラズマ照射時間)を見出し、2) $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ 混晶成長における InN 転換層基板の有用性について調べた。

2. 実験方法

InN 転換層形成では、マイクロ波プラズマ CVD 装置を用いて、反応容器内圧力 100~1500Pa、窒素ガス流量 100ccm、窒素プラズマ照射時間は 5~60min、反応温度 60~500°C の成膜条件で InN 転換層を形成した。 $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ 混晶成膜では、反応性 RF スパッタ装置を用いて、Al:20at.%,In:80at.%の合金ターゲットを使用し、Ar-N₂雰囲気中でアモルファス In_2O_3 、ITO 及び InN 転換層基板上に $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ 混晶を成膜させた。スパッタ電力 20W、スパッタ時間 5~60min、チャンバー内圧力 2Pa、窒素流量比率 30~70vol%とした。成膜した試料は XRD、SPM、SEM で評価した。

3. InN 転換層形成と反応温度の依存性

窒素流入量 100ccm、窒素圧力 500Pa、プラズマ照射時間 30min 一定とし、電力を 20~210W の間で変化させ、試料を作成した。図 1 に反応温度 60~500°C の間で作成した InN 転換層の XRD 測定結果を示す。 In_2O_3 基板は、回折ピークが確認されずアモルファスに近い状態であったが、反応温度 121°C の試料では InN(0002)の鋭い回折ピークが確認でき、反応温度 234°C の試料では In_2O_3 基板の回折ピークも消失したことが確認できた。以上の結果から、アモルファス状態の In_2O_3 から結晶性を有する InN 転換層の形成に成功した。窒素プラズマ照射時の電力は 40W 程度が最適であり、InN 転換層が形成される反応温度は 100~150°C 付近であることがわかった。

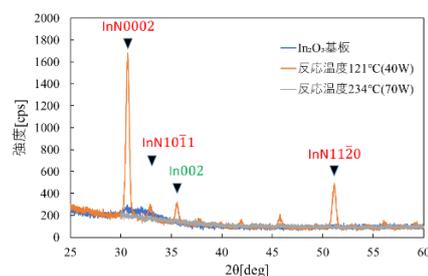


図 1 反応温度の変化による XRD 測定結果

4. InN 転換層形成と反応温度の依存性

図 2 に反応容器内圧力 100~1500Pa の間で作成した InN 転換層の XRD 測定結果を示す。300Pa では InN(0002)の回折強度とほぼ同等の InN(10 $\bar{1}$ 1)の回折ピークが見られた。圧力が増加した 500Pa、700Pa では InN(10 $\bar{1}$ 1)の回折ピークが減少し、InN(0002)の回折ピークのみが鋭く現れることが確認できた。また、1500Pa では全ての回折ピークが消失した。

XRD 測定における回折ピーク InN(10 $\bar{1}$ 1)の強度 $\Delta_{(10\bar{1}1)}$ で InN(0002)の強度 $\Delta_{(0002)}$ を規格化 ($\beta = \Delta_{(0002)}/\Delta_{(10\bar{1}1)}$) した。X 線回折強度比 β が大きくなればなるほど InN(0002) 配向性が強まる可以说。強度比 β と反応容器内圧力

** 2022 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

の関係を図3に示す。圧力が増加するとともに900Paまでは強度比 β は向上傾向が見られたが、1000Pa以上の高圧では急激な低下が見られた。以上の結果から、窒素プラズマ照射時の反応容器内圧力は800Pa~900Pa程度がInN(0002)配向性が最も強くなることがわかった。

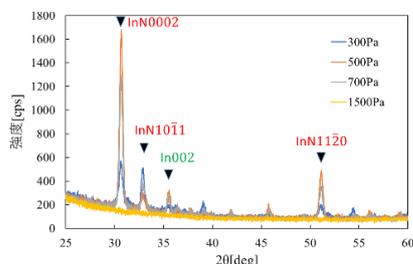


図2 反応容器内圧力の変化によるXRD測定結果

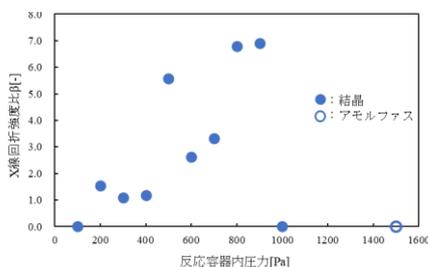


図3 X線回折強度比 β と反応容器内圧力の関係

5. InN 転換層形成と窒素プラズマ照射時間の依存性

XRD測定で現れた回折ピークのInN(1020)の強度 $\Delta_{(1020)}$ でInN(0002)の強度 $\Delta_{(0002)}$ を規格化($\alpha = \Delta_{(0002)}/\Delta_{(1011)}$)した。強度比 α と窒素プラズマ照射時間の関係を図4に示す。5minの時点ではアモルファス状態であるが、10min付近で急激にX線回折強度比 α が増加し、InN(0002)配向性が見られ始め、15min以降は高い値でInN(0002)配向性が強くなった。この結果から、10~15min程度でアモルファスから結晶へとInN転換層形成による相転換が生じることが示唆された。

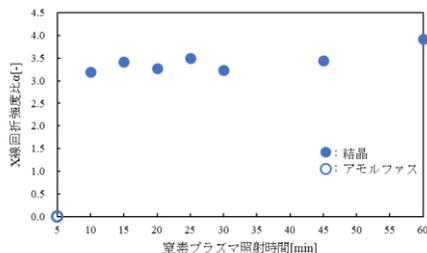


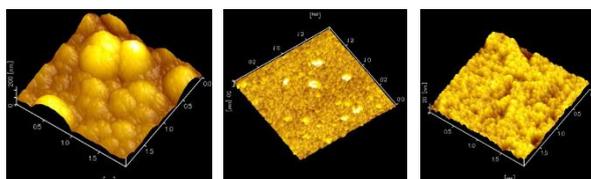
図4 X線回折強度比 α と窒素プラズマ照射時間の関係

以上の実験結果を比較、検討することで、4段階で構成された成膜モデルを提案した。具体的には1)窒素プラズマ照射によるアモルファスIn₂O₃基板中へのNラジカル注入過程、2)In原子マイグレーションによる微小成長ステップ

形成およびInN結晶化過程、3)上部InN種結晶の形成および次層の配列過程、4)上部InN種結晶領域からの結晶粒成長過程である。窒素プラズマを用いてアモルファスIn₂O₃から窒素の置換反応によってInN転換層を形成する手法は本論文が初めてであり、この成膜モデルは今までにない全く新しい提案である。

6. InN 転換層基板上へのIn_xAl_{1-x}N混晶成長

InN転換層の成膜条件は、本研究で最適化された条件である窒素ガス流量100ccm、マイクロ波出力電力40W(反応温度100~150℃)、反応容器内圧力800Pa、窒素プラズマ照射時間15minとした。アモルファスIn₂O₃、ITO及びInN転換層基板上に反応性RFスパッタでIn_xAl_{1-x}N混晶(スパッタ時間60min、圧力2Pa、窒素流量比70vol.%)を堆積させた試料のSPM測定結果を図5に示す。(a)InN転換層では結晶粒が大きく、成長ステップも明瞭であったが、(b)アモルファスIn₂O₃、(c)ITOでは結晶粒も小さく、微小なステップが形成されているのみであることがわかった。この成膜条件では、どの基板においても高い結晶性を示していたため、InN転換層をベース基板として用いることでステップの成長速度が向上することが示唆された。



(a)InN 転換層 (b)アモルファスIn₂O₃ (c)ITO
図5 各基板におけるIn_xAl_{1-x}NのSPM測定結果

7. まとめ

今回初めて、アモルファスIn₂O₃基板に10~15min程度窒素プラズマを照射することでアモルファスから結晶へと相転換が生じ、結晶性を有するInN転換層が形成されることが確認できた。反応容器内圧力800Pa~900PaでInN(0002)配向性が最も強くなることを見出した。加えて、反応性RFスパッタリング法におけるIn_xAl_{1-x}N結晶成長のベース基板としてInN転換層基板を使用することの有効性を明らかにした。

参考文献

1)Umar Bashir, Zainuriah Hassan, Naser Alrawi : Structural, Electrical and Optical Properties of Sputtered-Grown InN Films on ZnO Buffered Silicon, Bulk GaN, Quartz and Sapphire Substrates, *Journal of Electronic Materials*, vol.47(2018), pp.4875-4881.

次亜塩素酸ナトリウム五水和物を用いた新規合成反応* New synthetic reaction using sodium hypochlorite pentahydrate

辻本 夏月^{††}
Kazuki TUJIMOTO

1. はじめに

次亜塩素酸ナトリウム5水和物(NaOCl・5H₂O)は、次亜塩素酸ナトリウム水溶液(13%aq. NaOCl)に比べ、高純度で比較的安定な固体状態試薬である。

当研究室では、これまでにNaOCl・5H₂Oを用いた様々な有機合成反応の開発に成功してきた¹⁾。NaOCl・5H₂Oは当研究室以外でも様々な反応が報告されているが、その中でも注目すべき反応が宮本・内山らから報告された。彼らはNaOCl・5H₂Oによる超原子価ヨウ素化合物合成反応が、二酸化炭素(CO₂)雰囲気下において促進されるということを見出した²⁾。今回筆者は、NaOCl・5H₂OとCO₂を用いた新たな合成反応の開発研究を行い、①金属試薬を用いないアルケンのアリル位塩素化、②アリルアルコール類の4-endo環化によるオキセタン合成を見出した。

2. アルケンのアリル位塩素化反応

2-1. 研究背景

アリル位ハロゲン化体は、さらに反応させることで他の置換基や、天然物合成のための所望の官能基を得ることができるため、有機化合物合成のビルディングブロックとして広く用いられている。

アリル位臭素化体(アリルブロミド)の合成方法としては、アルケンのアリル位にラジカル反応機構でN-ブロモスクシンイミド(NBS)を作用させる、ウォール・チーグラー臭素化がよく用いられている(図1)。

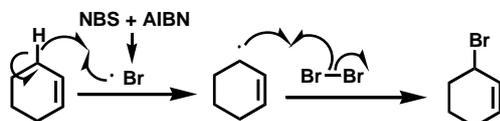


図1. ウォール・チーグラー臭素化のラジカル反応機構

これとは別に、13%aq. NaOClとセリウム³⁾や塩化インジウム⁴⁾を用いた、アルケンのアリル位塩素化反応も報告されている(図2)。

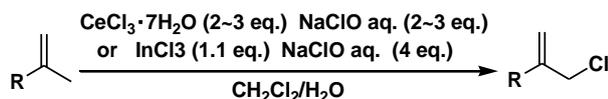


図2. ルイス酸金属を用いたアリル位塩素化反応

この反応はエン反応機構で進行するため、ウォール・チーグラー臭素化のラジカル反応機構では複雑化する基質にも適用が可能である(図3)。

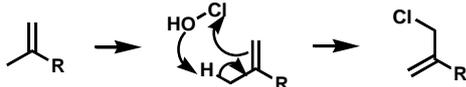


図3. アリル位塩素化反応のエン反応機構

しかしこの塩素化反応は、比較的高価な金属試薬を化学量論量以上使用するという問題点があった。そこで、より高純度なNaOCl・5H₂Oを用いて、金属試薬を用いないアリル位塩素化の検討を開始した。

2-2. 反応条件検討

基質にはCarvoneを用い、溶媒にはトリフルオロメチルベンゼン(BTF)、NaOCl・5H₂Oを用いて条件検討をした。

NaOCl・5H₂O(1.5等量)だけを用いて3時間反応させたところ、アリル位塩素化体は9%しか得られなかった。そこで、NaOCl・5H₂Oの等量を4等量に増やして反応させたが、10時間反応させてもアリル位塩素化体は40%しか得られなかった。

そこで筆者は、NaOCl・5H₂Oを用いた反応は酢酸(AcOH)添加や、CO₂雰囲気下の酸性条件下で反応が促進することに着目した²⁾。NaOCl・5H₂O 4等量とAcOHを5等量添加し反応させた。この反応は速やかに完結したが、アリル位塩素化が2回起きたと考えられるジ塩素化体が54%得られた。一方CO₂雰囲気下で、NaOCl・5H₂O(4等量)と反応させたところ、30分で反応が完結し、アリル位塩素化体は53%得られたが、ジ塩素化体も副生した。このジ塩素化体はモノ塩素化体との分離が非常に困難であった。そこでモノ塩素化体の収率向上のため、さらにNaOCl・5H₂Oの等量を減らして1.5等量にして反応させたところ、3時間で反応が終了し86%の収率でモノ塩素化体が得られた。

溶媒検討を行ったところ、含ハロゲン溶媒を用いた際に収率良くアリル位塩素化体が得られた。そのうち最も高収率で得られたCH₂Cl₂溶媒を最適条件とした(図4)。

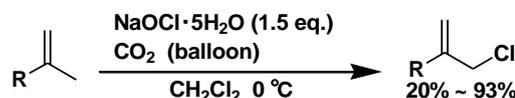


図4. NaOCl・5H₂OとCO₂雰囲気下のアリル位塩素化

本反応は金属試薬を用いることなく、一部の酸に弱い基質で収率が低下したが、多くの基質で金属試薬を用いた場合の収率と同程度、あるいはそれ以上の収率で塩素化体を得られた。

3. アリルアルコール類を用いたオキセタン類の合成反応

3-1. 研究背景

筆者は以前、TEMPOを酸化触媒としNaOCl・5H₂Oを用いてトリフルオロメチルアリルアルコール体を酸化させることで、短時間高収率でエポキシ-*gem*-ジオール体⁵⁾が得られることを見出していた(図4⁵⁾)。

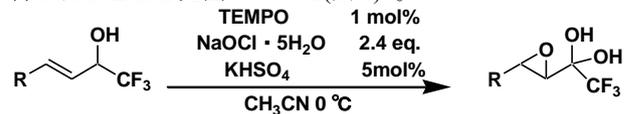


図4. トリフルオロメチルアリルアルコールの酸化反応

この反応の反応機構は以下のように考えている。アリルアルコールがTEMPO触媒でケトン体に酸化される。次に、電子密度が低くなっているβ位に次亜塩素酸(HOCl)または次亜塩素酸イオン(ClO⁻)が求核攻撃し、エノール及びエノラートを形成する。これからケトンに戻る際に酸素へ攻撃が起き、塩化物イオンが脱離してエポキシドが生成する。

* 2022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

このケトンのカルボニル炭素は、電子求引性の非常に強いトリフルオロメチル(CF₃)基によって、電子密度が非常に低くなっているため、さらに水が付加して、*gem*-ジオール体が生成する(図5)。

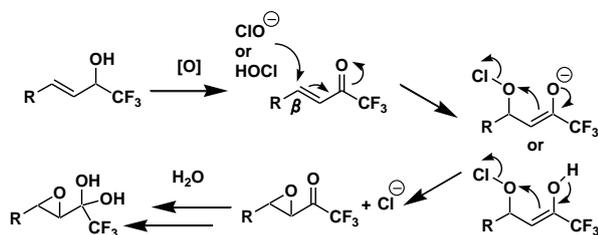


図5. トリフルオロメチルアリルアルコール合成の反応機構

この反応条件で CF₃基のかわりに CH₃基を持つアリルアルコールを反応させると、エポキシ化は全く起こらず、アルコールが酸化されるだけであることも判明していた。

筆者は、CF₃基ほど強力ではないが、それでも電子求引性の強いトリクロロメチル(CCl₃)基であれば、エポキシ化されるのではないかと考えて検討を開始した。

トリクロロメチルアリルアルコール体に対して同様の条件で反応を行ったところ、アルコールの酸化だけでなくエポキシ化も進行してエポキシケトン体が得られた。この場合は CF₃基ほど電子求引性は高くないため、ケトンが水和されることはなかった。さらに興味深いことに、構造不明の副生成物が生成していることがわかった(図6)。

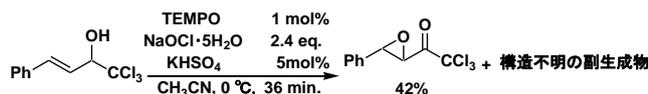


図6. トリクロロメチルアリルアルコールを用いた酸化

3-2. 副生成物の構造決定

先述の反応で得られた副生成物はシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより純品が得られたため、この化合物の各種スペクトルデータ [¹H NMR, ¹³C NMR, 2D NMR (HSQC, HMBC, ¹H-¹H COSY, NOESY), IR, HRMS] を取得し、構造を決定した。また、NOESY のスペクトルデータの NOE 相間から立体化学を決定した。(図7)。

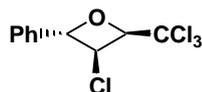


図7. 副生成物の構造

3-3. オキセタン体の収率向上検討

アリルアルコールを用いたオキセタンの合成方法は、大きく2通り存在する。

Bis(collidine)bromin(1)hexafluorophosphate を用いる⁷⁾方法と、NBS を用いる⁸⁾臭化オキセタン合成方法である。

しかし、これら以外の試薬を用いたオキセタン合成方法は報告されておらず、塩化オキセタン合成の方法は未だ報告されていない。そのため、この新規オキセタン体の効率良い合成方法を見出すことを期待して検討を行った。最初にオキセタン体とエポキシケトン体の反応機構を考察した。

オキセタン体を合成する場合の反応機構は以下のように考えられる。本反応条件では NaOCl·5H₂O に KHSO₄ の水素イオンが反応し NaOCl から活性種である次亜塩素酸(HOCl)が発生すると考えられる。まずアルケン部分に HOCl が反応しクロロニウムイオン中間体が形成される。次に水酸基のローンペアがβ位に分子内反応することで4-*endo*環化が進行し、オキセタンが構成される(図8)。

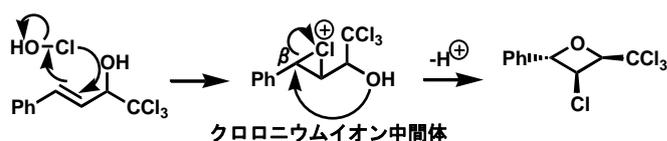


図8. 4-*endo*環化反応によるオキセタン合成反応機構

この反応機構から、オキセタン体は水酸基による4-*endo*環化機構で生成するので、水酸基が酸化されてしまうと反応が進行しなくなる。そこで、TEMPO 触媒を加えなければ水酸基が消失しないため、オキセタンの収率が向上するのではないかと考えた。

そこで、NaOCl·5H₂O の反応で良い結果を与える CO₂ 雰囲気下で、TEMPO 触媒を加えずに反応を行ったところ、短時間で原料が消失し、収率良く目的のオキセタン体が生じた。NaOCl·5H₂O の等量は 1.5 等量が最適であった(図9)。

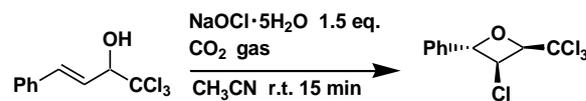


図9. オキセタン合成反応

3-3. オキセタン体の基質検討

CCl₃基を持たない他のアリルアルコールや、Ph 基以外の置換基でもオキセタン体は得られるのか、最適条件で検討した(図10)。

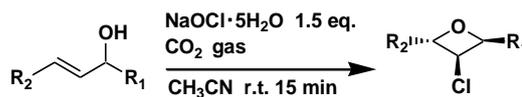


図10. オキセタン合成反応の基質検討

その結果オキセタン体合成には、R₁にはトリクロロメチル基を始めとした立体障害の大きな置換基を持つ二級アルコールである必要があることがわかった。また R₂の置換基はアリール基である必要があり、アルキル基や電子求引性の強いアリール基では複雑な混合物が生成することがわかった。

また、今までの実験では E 体のアリルアルコールを用いて実験を行ったが、Z 体のアリルアルコールを用いて反応を行ったところ、反応は長時間化した上、異なる立体のオキセタン体は得られなかった。これはクロロニウムイオン中間体の形をとる際、E 体では CCl₃ 基の立体障害が大きく、さらに反応しようとしてもフェニル基と水酸基が近すぎて反発するためであると考えられる。

参考文献

- 1) (a) M. Kirihara, *et al.*, *Org. Process Res. Dev.* **21**, (2017), 1925. (b) 桐原正之ら 有機合成化学協会誌 **78**, (2020), 11.
- 2) K. Miyamoto, M. Uchiyama, *et al.*, *Heterocycles.*, **103**, (2021), 2, 694.
- 3) F. J. Moreno-Dorado, *et al.*, *Tetrahedron Lett.*, **44**, (2003), 6691.
- 4) D. S. Pisoni, *et al.*, *J. Braz. Chem. Soc.*, **17**, (2006), 2, 321.
- 5) (a) 辻本夏月, 静岡理科大学 理工学部 物質生命科学科 2020 年度卒業論文. (b) M. Kirihara, K. Tujimoto, *et al.*, *J. Fluorine Chem.* **243**, (2021), 109719.
- 6) S. Nisiyama, S. Yamamura, 有機合成化学協会誌 **49**, (1991), 670.
- 7) F. Homsy, G. Rousseau, *J. Org. Chem.*, **64**, (1999), 81.
- 8) M. Chang, C. Tsai, *et al.*, *Tetrahedron.*, **69**, (2013), 6364.

スルホニルハライドの簡便合成法の開発^{§§}

Development of efficient synthesis pathways of sulfonyl halide

山原 翔 ^{***}

Sho YAMAHARA

1. はじめに

当研究室では、これまでに次亜塩素酸ナトリウム 5 水和物 (NaOCl · 5H₂O)¹⁾ を用いた多くの酸化反応を開発してきた。今回私は、NaOCl · 5H₂O を用いたと二酸化炭素 (CO₂) を用いて各種スルホニルクロリドを合成する反応を見出した。また新たに含水アセトニトリル中でフッ化カリウムを用いたスルホニルフルオリドの合成法を見出した。さらに、見出したスルホニルクロリドの合成法とスルホニルフルオリド合成法を連続して行うことで、ジスルフィド及びチオールからスルホニルフルオリドを合成する手法を確立させた。

2. NaOCl · 5H₂O - CO₂を用いたスルホニルクロリド合成反応の開発²⁾

当研究室の松室は酢酸溶媒中で、ジスルフィド及びチオールに対して NaOCl · 5H₂O を反応させることで、対応するスルホニルクロリドを高収率で合成可能にしていた³⁾。しかし、酢酸を除去するための塩基による洗浄が必要であり、反応性が高い基質は加水分解を起こすため抽出が困難であった(図1)。

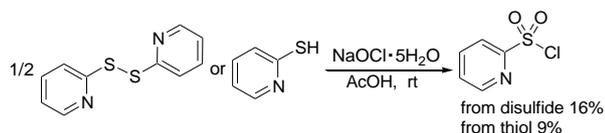


図1. 従来法での塩基性部位を含むスルホニルクロリド合成

宮本・内山らは、NaOCl · 5H₂O による超原子価ヨウ素化合物合成反応が、CO₂ 雰囲気下で効率よく進行するという論文を発表した⁴⁾。今回私はこの反応に着目して、NaOCl · 5H₂O を用いるスルホニルクロリド合成の再検討を行った。

そして今回、ジスルフィド及びチオールを出発物に BTF 溶媒中 CO₂ 雰囲気下にて、NaOCl · 5H₂O を用いてスルホニルクロリドを合成することに成功した(図2)。

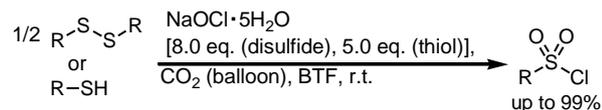


図2. CO₂ 雰囲気下での NaOCl · 5H₂O による各種スルホニルクロリドの合成

また、ろ過精製を用いることで、分液操作での抽出が困難であったデカンスルホニルクロリドや、従来法では合成が困難なピリジン環等の塩基性部位を有するスルホニルクロリドも高収率で合成できた(図3)。

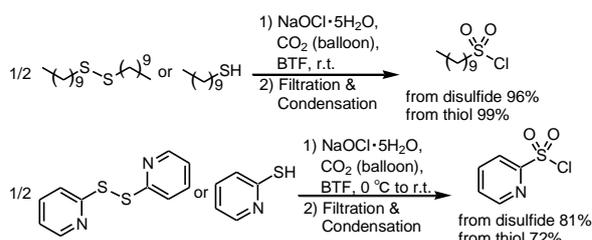


図3. ろ過精製を用いたスルホニルクロリドの合成

本反応は従来法と違い、分液操作やろ過精製といった簡便な操作で、純粋なスルホニルクロリドが得られるという利点がある。

3. フッ化カリウムを用いたスルホニルフルオリド合成反応の開発

スルホニルフルオリドは、生化学分野で酵素阻害剤⁵⁾、ならびに“クリックケミストリー” SuFEx⁶⁾ のための反応基質⁶⁾、脱酸素的フッ素化剤⁷⁾ などとして近年重要性が注目されている化合物である。これまでに様々なスルホニルフルオリド合成法が開発されてきたが、現在一般的に利用される合成法はフッ化水素酸カリウム (KHF₂) を用いる方法⁸⁾ である(図4)。しかし、通常のガラス器具が使用できない欠点がある。

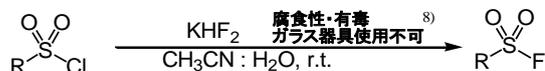


図4. 従来の KHF₂ を用いたスルホニルフルオリド合成法

今回、ジスルフィドに対して酢酸溶媒中で NaOCl · 5H₂O と KF 共存下にて 1 時間反応させると、対応するスルホニルフルオリドとスルホニルクロリドの混合物が得られた(図5)。また、反応時間を長くすることでスルホニルフルオリドが得られることが判明した(図5)。しかし酢酸溶媒中で NaOCl · 5H₂O と KF では次亜フッ素酸 (HOF) は生成しない。

§§ 2022 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

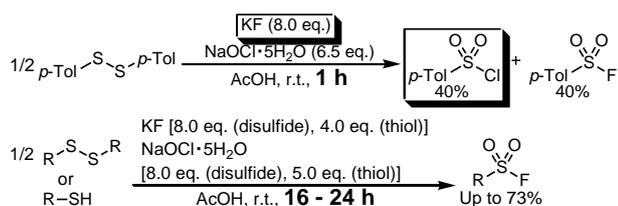


図5. 酢酸溶媒中 NaOCl · 5H₂O と KF を用いたスルホニルフルオリドの合成

よって、この反応は HOCl によってジスルフィド及びチオールからスルホニルクロリドが生成し、スルホニルクロリドが KF によって求核置換されることでスルホニルフルオリドが生成したと考えられる (図6)。

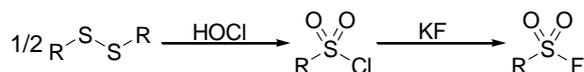


図5. ジスルフィドからのスルホニルフルオリド合成

文献調査の結果、スルホニルクロリドは KF 水溶液と反応してスルホニルフルオリドを与えることが報告されていた⁹⁾。そこで KF によるスルホニルクロリドのフッ素化について検討したところ、含水アセトニトリル中で最も効率よくスルホニルフルオリドを合成できた (Table 1)。

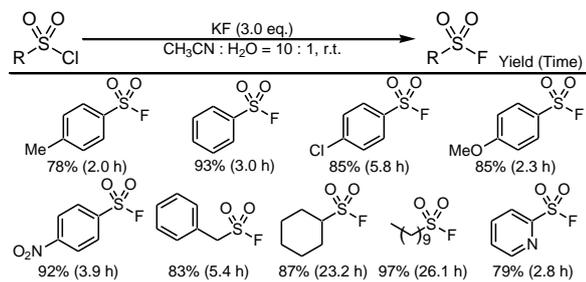


Table 1. 含水アセトニトリル中での KF による各種スルホニルフルオリドの合成

含水条件下ではフッ化物イオンが完全に水和されてしまい、通常のフッ素化は起こらないため、今回の条件でスルホニルクロリドをフッ素化できたのは大変興味深い。

4. フッ化カリウムを用いたジスルフィド及びチオールからのスルホニルフルオリド簡便合成法

ジスルフィド及びチオールはスルホニルクロリドと比べ入手が容易である。これらを出発物とした酸化的合成法は、使用する試薬が高価であったり¹⁰⁾、特殊な装置が必要となる欠点がある¹¹⁾ (図6)。

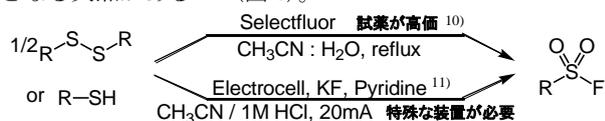


図6. ジスルフィドおよびチオールを原料とした酸化的合成法

今回、NaOCl · 5H₂O - CO₂を用いてジスルフィド及びチオールからスルホニルクロリドを合成した後、反応によって生じた無機塩を濾過で除き、濃縮後に含水アセトニトリル中でフッ化カリウムを用いたフッ素化を連続して行うことで、ジスルフィド及びチオールからスルホニルフルオリドを合成することに成功した (図7)。

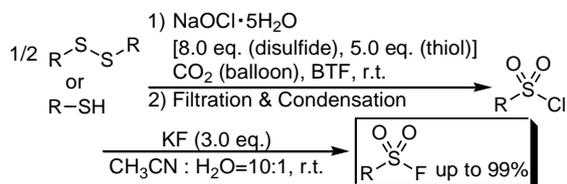


図7. NaOCl · 5H₂O - CO₂, KF を用いたジスルフィド及びチオールからのスルホニルフルオリド合成

今回行った合成法は、まず CO₂ 雰囲気下での NaOCl · 5H₂O を用いたスルホニルクロリド合成の際に生じる副生成物が食塩とスルホン酸ナトリウムのみであり、それらが反応溶媒の BTF に溶解しないことから、ろ過によって簡単に除去が可能である。そのため、スルホニルクロリドへ変換した後すぐに KF によるフッ素化へ移ることが可能である。その結果、ジスルフィドやチオールに対して比較的高収率でスルホニルフルオリドを合成できたと考えられる

今回見出した合成法はワンポットではないが、入手容易なジスルフィド及びチオールを原料としており、KF はガラス器具が使用でき、扱い易い溶媒中で種々のスルホニルフルオリドを合成できる簡便な方法である。

文献

- 1) M. Kirihara, et al., *Org. Process Res. Dev.* **21** (2017) 1925.; 桐原正之ら 有機合成化学協会誌 **78** (2020) 11.
- 2) M. Kirihara, S. Yamahara, et al., *Synthesis* **54** (2022) 4120.
- 3) T. Okada, Y. Kimura, M. Kirihara, et al., *Chem. Lett.* **44** (2015) 185.
- 4) K. Miyamoto, M. Uchiyama, et al., *Heterocycles* **103** (2021) 694.
- 5) J. C. Powers, J. L. Asgian, Ö. D. Ekici, K. E. James, *Chem. Rev.* **102** (2002) 4639.
- 6) J. Dong, L. Krasnova, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* **53** (2014) 9430.
- 7) M. K. Nielsen, C. R. Ugaz, W. Li, A. G. Doyle, *J. Am. Chem. Soc.* **137** (2015) 9571.
- 8) T. Alicja, B. Michał, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **6** (2018) 6693.
- 9) W. Davies, J. H. Dick, *J. Chem. Soc.* (1932) 483.
- 10) M. Kirihara, S. Naito, et al., *Tetrahedron* **70** (2014) 2464.
- 11) G. Laudadio, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **141** (2019) 11832.

海岸植物ダルマガクが生産するジテルペン配糖体の化学構造と免疫調整作用^{††}Diterpene Glycosides Derived from the Coastal Plant *Aster spathulifolius* and its Immunomodulatory Effect川野 仁^{‡‡‡}

Jin KAWANO

1. はじめに

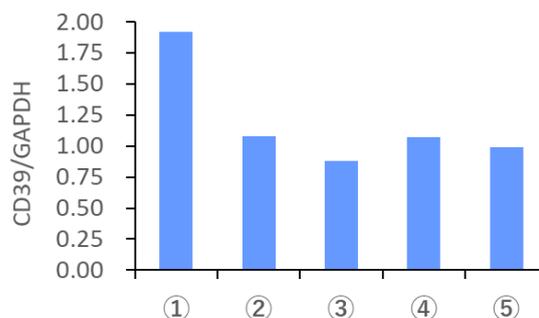
ダルマガク (*Aster spathulifolius*) は、中国地方から九州南部の海岸に自生するキク科の海岸植物であり、10～11月に薄青紫色の美しい花を咲かせる(写真1)。葉や茎は海岸植物らしく、肉厚で毛が密生している。韓国では、古くから薬用として使用されてきた。また、種特異的な二次代謝産物を生産することが知られている。これらの化合物は、セスキテルペン・ジテルペン・芳香族化合物などに分類され、中でもジテルペンおよびその配糖体が数多く報告されてきた。国内でのダルマガクの化学成分研究は、80年代に広島大学の研究者らにより開始されたが¹⁾、現在は下火となっていた。一方、国外では、精力的に新規化合物の探索が行われている²⁾。これは、化合物が示す多彩な生物活性(抗炎症・抗菌)への関心に寄ることが大きい。今回、静岡県内の化粧品企業と共同で免疫調整作用を有する薬草・薬木のスクリーニングを実施したところ、ダルマガクの粗抽出物に顕著な生物活性が認められた。そこで、活性本体を単離・構造決定することを目的に実験を開始した。



写真1. ダルマガク

2. 植物抽出液における CD39 遺伝子発現促進作用の評価

乾燥植物の粉碎物と50w/w%エタノール溶液を1:10の比率で混合した後、室温で抽出し、それぞれの抽出液を得た。抽出液を添加したTHP-1細胞(10%FBS含有RPMI-1640培地)からTotal RNAを抽出し、CD39の発現をRT-PCRを用いて定量的に解析した。この結果、ダルマガクのみが抽出液に顕著なCD39発現促進活性を示した。各種植物抽出液におけるCD39発現促進活性を図1に示す。



- ①ダルマガク茎/葉 (キク科シオン属)
- ②ヤグルマガク茎/葉 (キク科ヤグルマガク属)
- ③クワイモ葉 (キク科ヒマワリ属)
- ④ヨモギ葉 (キク科ヨモギ属)
- ⑤カミツレ (キク科シカギク属)

図1. 各種植物抽出液のCD39発現促進活性結果

3. 二次代謝産物の単離と構造決定

花部をエタノールで抽出した後、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(ヘキサン/酢酸エチル系)に供し、5つに分画した。その後、メタノールを用いて溶出し、計6つの画分を得た。得られた画分を、PTLCおよびHPLCにて単離・精製した。この結果、総計9種の化合物を単離した。化合物の化学構造は各種機器分析法(NMR・MS・FTIR)により決定した。

3-1. ジテルペンおよびその配糖体

9種の化合物の内、7種はジテルペンおよびその配糖体であった。なお、化合物1は新規化合物であった。先行研究との比較から、既知化合物をそれぞれ、isomanool(2)、sclareol(3)、(13*R*)-labda-7,14-diene 13-*O*-a-L-(4'-*O*-acetyl)-6'-deoxydopyranoside(4)、(13*R*)-labda-7,14-diene 13-*O*-a-L-6'-deoxydopyranoside(5)、(13*R*)-labda-7,14-diene 13-*O*-β-D-fucopyranoside(6)、(13*R*)-labda-14(15)-ene-8,13-diol 13-*O*-α-L-6'-deoxydopyranoside(7)と同定した。

†† 2022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

3-2. セスキテルペンとフラボノイド

化合物 8 はセスキテルペンの germacrone、化合物 9 はフラボノイド系化合物である nevadensin であった。化合物 8 はショウガなどから単離されており、抗菌作用が報告されている。一方、化合物 9 は hCE1 に対する選択的阻害性が認められており、肥満や二型糖尿病に対する治療薬として期待されている。化合物 1-9 の化学構造を図 2 に示す。

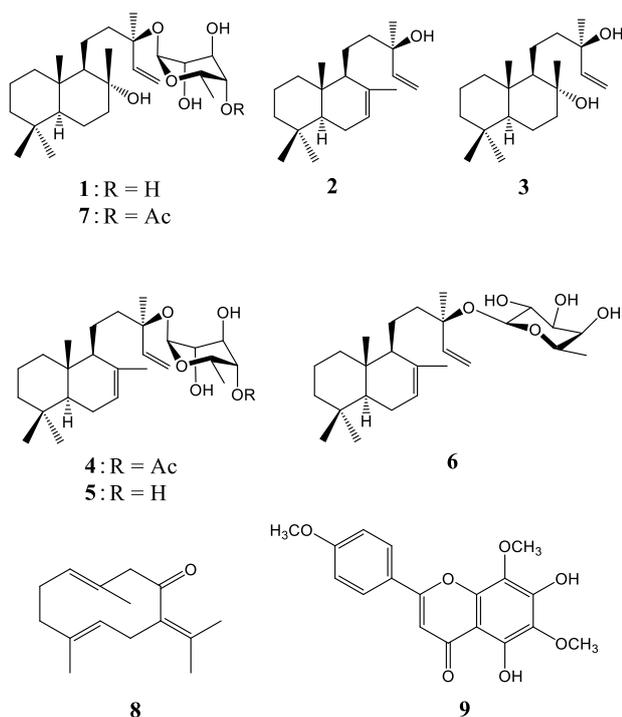


図 2. 化合物 1-9 の化学構造

4. 化合物の CD39 遺伝子発現促進作用の評価

化合物 1-9 を添加した THP-1 細胞 (10%FBS 含有 RPMI-1640 培地) から Total RNA を抽出し、CD39 の発現を RT-PCR により解析した。このうち、化合物 1, 3-7 が CD39 遺伝子発現の促進活性を示した。なお、化合物 2 は CD39 遺伝子発現促進作用を示さなかったが、その配糖体である化合物 4-6 が CD39 遺伝子発現の促進活性を示した。特に活性が顕著に見られた化合物は、3, 4, 6, 7 の 4 種であった (図 3)。

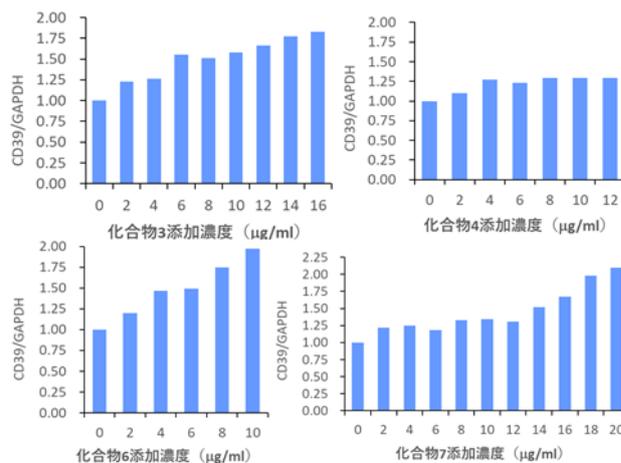


図 3. 化合物の CD39 発現促進活性結果

5. まとめ

佐賀県産のダルマガクの花部から総計 9 種の化合物を単離した。その内訳は、セスキテルペン 1 種・ジテルペンおよびその配糖体 7 種・フラボノイド 1 種であった。この内、化合物 1 は新規化合物であった。本サンプルに含有した化合物群は、先行研究の化合物群と一部異なっていた。つまり、ダルマガクに形態的な相違がみられない地域個体群 (ケミカルレース) が存在している可能性を示唆した。

化合物 1, 3-7 を処理した THP-1 細胞で CD39 遺伝子発現が促進した。ゆえに、これらの化合物は、表皮で炎症反応の伝搬を抑えることにより免疫機能を調節し、肌トラブルの発生を防ぐ作用を有している。研究成果は、企業と共同で特許出願³⁾した後、国内学会にて発表⁴⁻⁶⁾した。

謝辞: サンプル提供をして頂いた BCL カンパニーの谷孝二氏および佐賀県工業技術センターの柘植圭介氏に感謝申し上げます。配糖体の加水分解では、本学の桐原正之教授・北嶋淳人氏・深田峻介氏にご協力頂いた。深謝する。

文献と成果物:

- 1) Uchio, Y. et al., *Tet. Lett.*, 21, 3775-3778, 1980.
- 2) Sung, O. L. et al., *J. Nat. Prod.*, 68, 1471-1474, 2005.
- 3) 特願 2022-29423, 2022 年 2 月.
- 4) 日本薬学会第 142 年会, 27PO8-pm1-11, 2022 年 3 月.
- 5) 日本生薬学会第 68 年会, 1P-12, 2022 年 9 月.
- 6) 香料・テルペンおよび精油化学に関する討論会第 66 回

ベンゾオキサボロール系薬剤の為のジオール基を含有する 高分子キャリアの調製*

Fabrication of polymeric carriers having diol groups for benzoxaborole-based drugs

勝部 皓太 \$\$\$

Kouta Katube

1. はじめに

温度応答性高分子は、最も研究されている刺激応答性高分子の一つであり、その応答性は下限臨界溶液温度(LCST)型と上限臨界溶液温度(UCST)型に分けることができる。LCST 型の高分子は、LCST 以下の温度にて溶媒に溶け、それ以上の温度では溶媒に不溶になる。この挙動は可逆的であり、細胞シート技術や薬物キャリア、カラム充填剤、センサーなどに応用されている。

ベンゾオキサボロールは、ジオール基と共有結合できる一般的なフェニルボロン酸と比較して、pH 7.4 付近にてジオール基との相互作用が強いことから注目されている。ベンゾオキサボロール基を含有する高分子とジオール基を含有する高分子を混合すれば、ベンゾオキサボロール基とジオール基の相互作用を介したハイドロゲルを得ることが期待される。また、近年、ベンゾオキサボロール系薬剤が、様々な疾病の薬になるとして注目されている。例えば、フッ素原子を持つベンゾオキサボロールは、AN2690 として 2007 年に爪白癬の治療薬として報告された。AN2690 は 2014 年に米国食品医薬品局(FDA)に認可され、タバポロールとして販売されている。他のベンゾオキサボロール系薬剤であるクリサボロールは、2016 年に FDA より非ステロイド系のアトピー性皮膚炎薬として認可されている。しかしながら、ベンゾオキサボロールの薬効に注目が集まり、これらのベンゾオキサボロール系薬剤を患部に届けるドラッグデリバリーシステム(DDS)については報告が限られている。従来のキャリアは、ベンゾオキサボロール系薬剤の内包率が低く、薬剤の放出が単純な拡散であり、十分な薬効を示せず理想的なキャリアとはいえない。DDS の概念に従い、ベンゾオキサボロール系薬剤を患部に効率よく送達することができれば、副作用の軽減や使用する薬の減少による医療費の軽減に繋がる。

本研究では、ベンゾオキサボロール系薬剤に特化した高分子キャリアを開発する為、ベンゾオキサボロール基を含有する温度応答性高分子とジオール基を含有する高分子からなるハイドロゲルを調製した。高分子中のジオール基は、もう一方の高分子中のベンゾオキサボロール基との相互作用によるゲル化と、ベンゾオキサボロール系薬剤との相互作用の両方の役割を担う。計算上、高分子中のジオール

ル基は、1.8%をベンゾオキサボロール基含有高分子との相互作用(架橋点)として用いることで十分にゲル化を起こし、残りの 98.2%のジオール基をベンゾオキサボロール系薬剤との相互作用(薬物内包)として用いることができる(Figure 1)。また温度応答性により温度に応答した薬剤の内包や放出の制御が期待される。

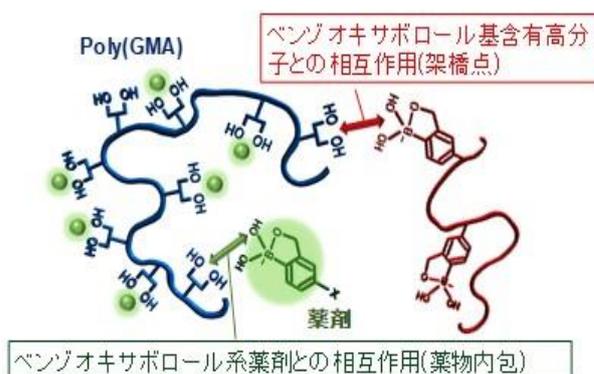


Figure 1. Schematic representation of polymeric carriers consisting of benzoxaborole-gourp containing polymers and diol-group containing polymers for drug delivery system of benzoxaborole-based drugs.

2. 実験方法

モノマーとして glycerol methacrylate(GMA)、5-methacrylamido-1,2-benzoxaborole(MAAmBO)、di(ethyleneglycol)methyl ether methacrylate(MEO₂MA)、oligo(ethylene glycol)methyl ether methacrylate (OEGMA)を選択し、可逆的付加開裂連鎖移動(RAFT)重合にて各高分子の合成を行った。合成した poly(GMA)、poly(MEO₂MA-co-OEGMA-co-MAAmBO)の組成を核磁気共鳴スペクトル(¹H NMR)により評価した。各高分子の分子量および分子量分布は、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)を用いて評価した。Poly(MEO₂MA-co-OEGMA-co-MAAmBO)の温度応答性は紫外可視吸光度計(UV-vis)を用いて行った。透過度が 50%の際の温度を cloud point(CP)とした。Poly(GMA)および poly(MEO₂MA-co-OEGMA-co-MAAmBO)を混合し、混合水溶液のゲル化について評価を行った。薬物放出試験

* 2022 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

として、poly(MEO₂MA-co-OEGMA-co-MAAmBO) と poly(GMA)のハイドロゲルより放出したベンゾオキサボロール系薬剤(tavaborole)を UV-vis 装置により分析した。Tavaborole を 1 mg、poly(MEO₂MA-co-OEGMA-co-MAAmBO)を 10mg、poly(GMA)を 10 mg 含有する混合水溶液を調製した。調製した混合水溶液を、分画 3500 の透析バックに入れ、20°Cにて 300 mL のリン酸生理食塩水 (PBS)に浸漬することで薬物放出を検討した

3. 結果と考察

Poly(MEO₂MA-co-OEGMA-co-MAAmBO) および poly(GMA)はリビングラジカル重合のひとつである RAFT 重合法により合成された。合成した poly(MEO₂MA-co-OEGMA-co-MAAmBO)の分子量(M_n)および分子量分布(M_w/M_n)は、それぞれ 52100 g/mol、1.36 であった。Poly(MEO₂MA-co-OEGMA-co-MAAmBO)の分子量分布は比較的狭く、重合がリビング的に進行していることが示唆された。また ¹H NMR より各モノマーユニットの組成を解析すると、MEO₂MA が 80.4mol%、OEGMA が 13.5mol%、MAAmBO が 6.1mol%であった。これらの結果から、poly(MEO₂MA-co-OEGMA-co-MAAmBO)の各モノマーユニットを算出すると、poly(MEO₂MA₁₈₂-co-OEGMA₃₁-co-MAAmBO₁₄)となった。

Figure 2 に、pH7.4 の PBS 中での poly(MEO₂MA₁₈₂-co-OEGMA₃₁-co-MAAmBO₁₄) および poly(MEO₂MA₁₀₂-co-OEGMA₁₉)の温度応答性を示す。PBS(pH7.4)は、生体内での薬物キャリアの使用を想定して選択した。各高分子の濃度は 0.1 wt%である。Poly(MEO₂MA₁₈₂-co-OEGMA₃₁-co-MAAmBO₁₄)の cloud point (CP)は 37.6°C、poly(MEO₂MA₁₀₂-co-OEGMA₁₉)の CP は 42.5°Cであった。Poly(MEO₂MA₁₈₂-co-OEGMA₃₁-co-MAAmBO₁₄)の CP が poly(MEO₂MA₁₀₂-co-OEGMA₁₉)の CP よりも低いのは、pH7.4 の条件にて MEO₂MA および OEGMA ユニットよりの疎水性である MAAmBO ユニットが含有されているからだと考えられ

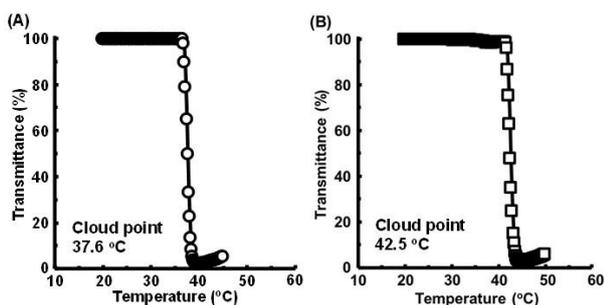


Figure 2. Transmittance change of 0.1wt% of (A) poly(MEO₂MA₁₈₂-co-OEGMA₃₁-co-MAAmBO₁₄) and (B) poly(MEO₂MA₁₀₂-co-OEGMA₁₉) in pH 7.4 PBS as a function of temperature.

る。Poly(MEO₂MA₁₈₂-co-OEGMA₃₁-co-MAAmBO₁₄) は、37.6°C以下にて親水的な性質、37.6°C以上にて疎水的な性質を発現でき、この親水性および疎水性の駆動をベンゾオ

キサボロール系薬剤の内包や放出のトリガーとして応用する。温度応答性が 37.6°Cと体温付近であることから、体温を利用したドラッグデリバリーシステムを目指す。Poly(MEO₂MA₁₈₂-co-OEGMA₃₁-co-MAAmBO₁₄) は poly(GMA₁₄₅)と混合することで、条件により粘性体や自立できるハイドロゲルを作成できた。

ベンゾオキサボロール系薬剤のひとつである tavaborole を poly(MEO₂MA₁₈₂-co-OEGMA₃₁-co-MAAmBO₁₄) と poly(GMA₁₄₅)からなる高分子キャリアに充填し、その放出挙動を評価した(Figure 3)。Poly(MEO₂MA₁₈₂-co-OEGMA₃₁-co-MAAmBO₁₄)と poly(GMA₁₄₅)からなる混合物より、tavaborole が継続的に放出されていることが観察された。ベンゾキサボロール基とジオール基により高分子間の架橋構造を持たない poly(MEO₂MA₁₀₂-co-OEGMA₁₉)と poly(GMA₁₄₅)からなる混合物と比較すると、poly(MEO₂MA₁₈₂-co-OEGMA₃₁-co-MAAmBO₁₄) と poly(GMA₁₄₅)からなる混合物は特に浸漬数時間において薬物放出量の減少が観察された。両サンプルは 25 時間後には同様の放出量を示した。Tavaborole と poly(GMA₁₄₅)の結合は、poly(MEO₂MA₁₀₂-co-OEGMA₁₉)と poly(GMA₁₄₅)の架橋点に大きな影響を与えないことを示唆しているのかもしれない。

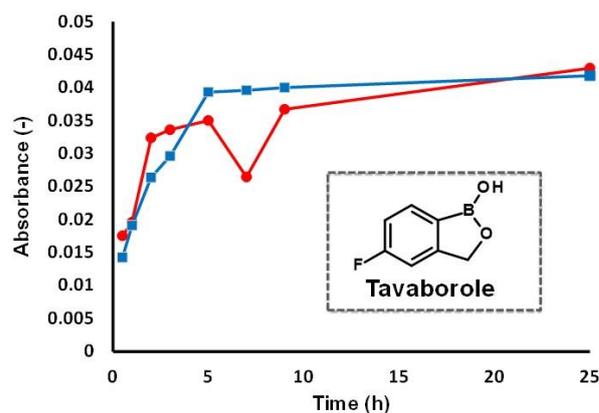


Figure 3. Absorbance of released tavaborole (1 mg) from (●) poly(MEO₂MA₁₈₂-co-OEGMA₃₁-co-MAAmBO₁₄)/poly(GMA₁₄₅) (10 mg) and (■) poly(MEO₂MA₁₀₂-co-OEGMA₁₉)/poly(GMA₁₄₅) (10 mg).

4. まとめ

本研究では、ベンゾオキサボロール基を含有する高分子とジオール基を含有する高分子、ベンゾオキサボロール系薬剤(tavaborole)を混合し、ゲル化に伴うベンゾオキサボロール系薬剤専用のキャリアを開発に成功した。本システムは、poly(GMA)のジオール基と結合するベンゾオキサボロール基を、結合点としている為、tavaborole 以外の様々なベンゾオキサボロール系薬剤にも適用できる。

イオン性界面活性剤の超音波分解によるキャビテーションバブルとその界面領域に関する解明****

Clarification of Cavitation Bubbles and their Interfacial Regions by Sonolysis of Ionic Surfactants

本田 兼吾 †††

Kengo HONDA

1. はじめに

水中超音波キャビテーションバブル(キャビティ)による芳香族化合物の分解において、初期分解速度と疎水性などの物性値との相関から、キャビティ界面に濃縮されやすい化合物ほど分解が速いことが報告されている¹⁾。我々はこれまで、キャビティ界面領域の解明を目的として、超音波によって誘起された高温高压の反応場における、イオン性界面活性剤の初期分解速度と臨界ミセル濃度(cmc)の関係、及び対イオンのイオン強度の影響について提案してきた。本研究では、陽イオン界面活性剤の超音波キャビティ分解について、擬一次反応の速度定数とソノルミネッセンス(SL)強度から、超音波キャビティと界面活性剤分子との間の相互作用について検討を行った。

2. 実験

界面活性剤の存在下での超音波キャビティの状態を把握するため、各水溶液に超音波照射したときのSL強度について検討した。陽イオン界面活性剤のBAC C₁₂、BAC C₁₄、BAB C₁₂水溶液を0~20 mmol/L、陰イオン界面活性剤のLAS C₈水溶液を0~3 mmol/L、両性イオン界面活性剤のSAA C₁₂水溶液を0~1 mmol/L、ジェミニ型イオン性界面活性剤のDHAB C₁₂水溶液を0~2 mmol/Lで調製し、アルゴン雰囲気下、25°Cの条件にて200 kHz、100 Wの超音波を30 min間照射した。発生した超音波キャビティの圧壊時に生じるSL(200~700 nm)の強度について、分解生成物の影響を除くため、超音波照射開始直後の最大SL強度を光電子増倍管を用いて測定した。また、これまで分解対象として検討してきたイオン性界面活性剤に加えて、陽イオン界面活性剤BAB C₁₂について、水中における超音波分解による濃度の時間変化から反応速度定数kを導出し、バルク初期濃度の変化に伴う反応効率の推移を検討した。

3. 結果と考察

得られたSL強度の経時変化を図1に示す。SL強度は照射開始直後の強度が高く、照射時間とともに強度が減少していく。超音波キャビティでは、種々の化学反応が生じているため²⁾、分解生成物の影響が小さい照射開始直後の最大SL強度を採用した。各陽イオン界面活性剤のバルク初期濃度に対する最大SL強度を図2に示す。いずれの界面活性剤についても、0 mmol/Lすなわち超純水の系では60,000程度、バルク初期濃度の低濃度域(0~0.25 mmol/L)では濃度とともに増加し100,000程度で極大となった。ある濃度で減少に転じており、1 mmol/L以上の濃度域では30,000程度でプラトーに達している。極大となるSL強度及びプラトーに達した時のSL強度は、陽イオン界面活性剤の炭素鎖や対イオンの種類によらず同様であった。SLはキャビティの圧壊で励起された化学種の発光であることから、超純水の系よりもSL強度が増大する結果は、界面活性剤の添加によりキャビティ強度もしくはキャビティ数が増大することを示している。これは、イオン性界面活性剤の吸着による静電反発効果により、キャビティが安定化するためと考えられる。また、SL強度が減少しプラトーに達する段階では、超純水の系よりもSL強度が低下しているため、界面活性剤の添加により、キャビティの数や温度が減衰し、

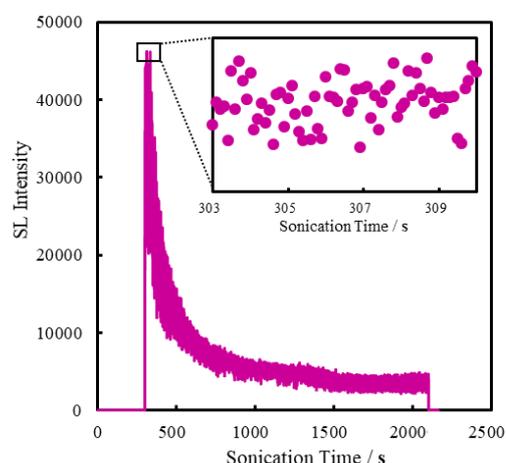


図1 5 mmol L⁻¹のBAC C₁₂水溶液に超音波照射した時のSL強度

**** 2022年度修士論文概要

††† 静岡理工科大学 大学院理工学研究科 材料科学専攻

定常的な状態に達していることが伺える。同様に陰イオン界面活性剤の SL 強度についても、同様の濃度依存効果が見られた。一方、両性イオン界面活性剤、ジェミニ型イオン性界面活性剤では SL 強度の増加が見られなかった。これは、分子内イオン対による電荷の打ち消しや、電荷の価数増大による対イオンとのイオン対形成能の増大によって、キャビティの表面電荷が抑制され、静電反発を起こしにくくするためと考えられる。

陽イオン界面活性剤の超音波分解の初期分解速度は、バルク初期濃度とともに増大し、極大値をむかえると減少に転じる傾向を示した(図3)³⁾。それぞれの分解速度に大きな違いは見られなかったが、対イオンが Cl⁻ の場合より Br⁻ の場合の方が、分解速度が極大値をむかえるバルク初期濃度は低濃度側へシフトした。キャビティ表面が負電荷に帯電しているという報告⁴⁾に基づいて考えると、BAB C₁₂ の対イオンの Br⁻ はキャビティ界面から静電的斥力を受け、キャビティ界面領域のイオン強度が増大し、デバイ=ヒュッケルの関係に基づき BAB C₁₂ の活量が低下すると考えられる。当研究室の Suzuki らが提案したキャビティ界面領域における界面活性剤のミセル形成が超音波分解速度の低下の要因であるという機構に基づく、陽イオン界面活性剤の対イオンであるアニオンは、ミセルの形成と安定化に影響することが報告されており⁵⁾、BAB C₁₂ の cmc は BAC C₁₂ の cmc よりも低い値となり、この傾向は対イオンの異なる界面活性剤の cmc について、一般的に知られる傾向と一致してくる。しかし、初期分解速度はバルク初期濃度に強く依存するため、溶質濃度が依存しない分解効率については、反応速度定数 k による議論が必要となる。陽イオン界面活性剤濃度の経時変化を擬一次反応に適用して見積もった反応速度定数を図4に示す。それぞれ cmc を境に減少の度合いが大きくなった。また、SL 強度が定常状態になる濃度領域においても反応速度定数 k はさらに減少する傾向となった。そのため、ミセル形成だけではこの現象の説明としては不十分である。イオン性界面活性剤の超音波分解は高温のキャビティによる熱分解反応⁶⁾を主として進行するため、擬一次反応としての反応速度定数が減少していくことは、バルク初期濃度の増加に伴って、熱分解の反応効率が低下していることを示している。すなわち、超音波によって誘起された化学反応場(ホットスポット)における熱分解に寄与する熱エネルギーの伝播が制御されていることが考えられた。

4. 文献

- 1) B. Nanzai, K. Okitsu, N. Takenaka, H. Bandow, Y. Maeda, *Ultrason. Sonochem.*, **15**, 478-483 (2008).
- 2) K. Yasui, T. Tuziuti, M. Sivakumar, Y. Iida. *J. Chem. Phys.*, **122**, 224706 (2005).
- 3) B. Nanzai, S. Suzuki, K. Okitsu. *Ultrason. Sonochem.*, **71**, 105354 (2021).
- 4) M. Takahashi, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 21858-21864 (2005).
- 5) 目黒健次郎, 近藤保, *油化学*, **9**, 346-350 (1960).
- 6) P. Riesz, T. Kondo, *Free Radic. Biol. Med.*, **13**, 247-270 (1992).

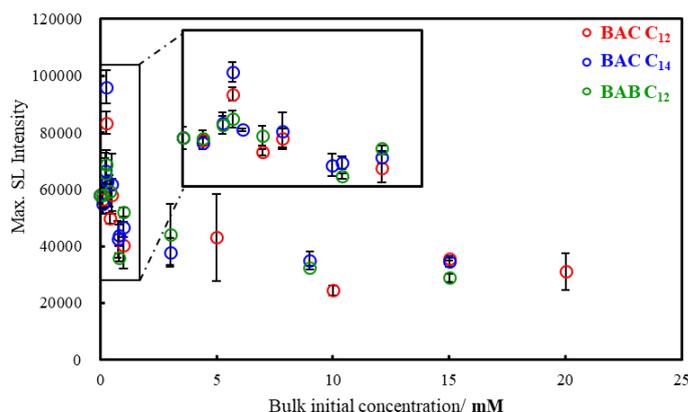


図2 陽イオン界面活性剤水溶液のバルク初期濃度変化に伴うSL強度の変化

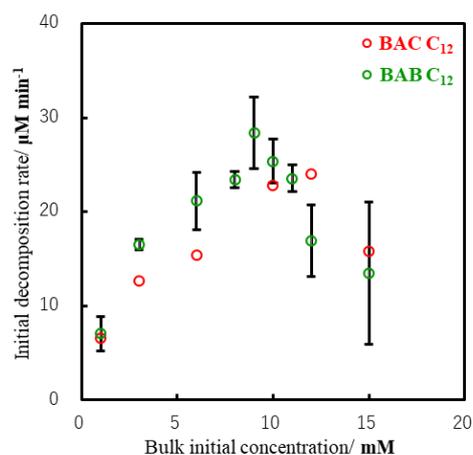


図3 BAB C₁₂, BAC C₁₂水溶液のバルク初期濃度と初期分解速度の関係

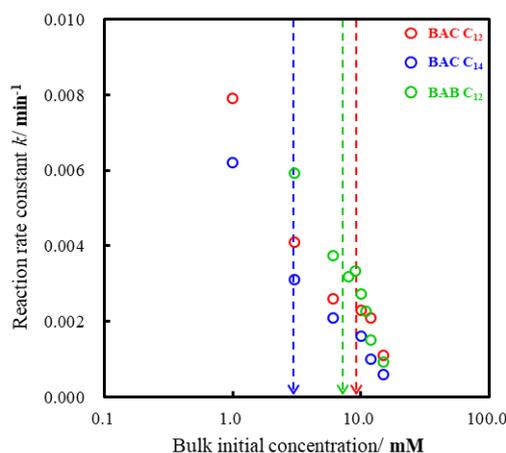


図4 陽イオン界面活性剤の超音波分解による反応速度定数の変化(矢印はcmcを示す)

編集後記

本年度を以て先端機器分析センターを離れ、来年度から本学 物質生命科学科に異動することとなりました。本センターの開所と運営に尽力いただいた吉田豊 先生、早川一生 前職員、学内外利用者をはじめ、たくさんの方々にお世話になりました。この場を借りて感謝申し上げます。2015年に着任した当初から、分析機器の操作指導だけでなく、専門知識を活かしたデータ解析・考察等の学術的側面からの支援を強化していきたいと考え、行動してきました。微力ながら先端機器分析センターの発展に寄与できたと思う次第です。

来年度からは本センターの副センター長として運営面での活動が主となります。また、期待の新職員を迎え、本センターは新たな運営体制となります。本センターの今後の活動と発展にご期待ください。

先端機器分析センター 講師 脇川祐介

先端機器分析センターに着任して2年が過ぎ去ろうとしています。多機種にわたる機器分析装置の管理・操作の習得に励んできていますが、未だ道半ばで、まだまだ勉強していかなければならないというのが実感です。利用者の皆様の要望に少しでも応えられるよう、たゆまず進んでいこうと思っています。

昨年度いっぱい早川職員が去り、本年度末をもって脇川講師が本学理工学部物質生命科学科に異動します。これまでのセンター運営に関し、心から感謝申し上げます。来年度は新しい職員が着任します。新たな体制で先端機器分析センターを盛り上げていきたいと思っておりますので、ご支援のほどよろしくお願い申し上げます。

先端機器分析センター 技術職員 小泉武昭



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

FAX: 0538-45-0176

e-mail: kiki@sist.ac.jp

〒437-8555 静岡県袋井市豊沢 2200-2