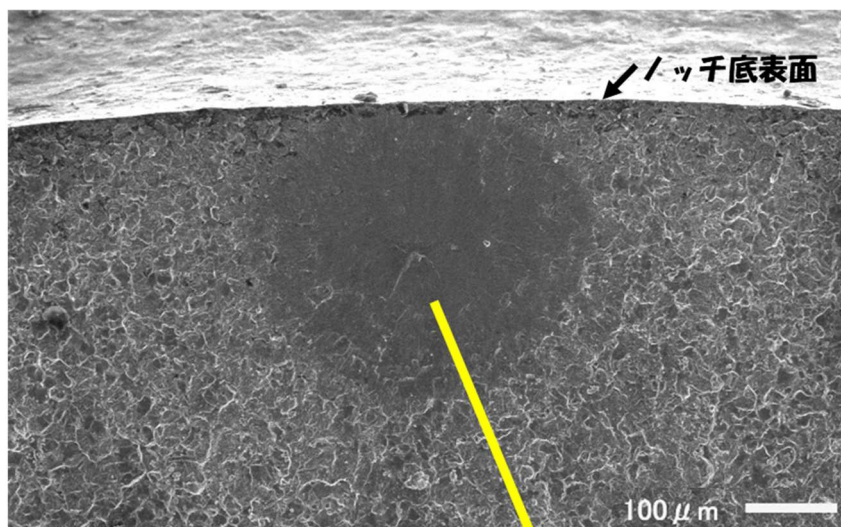
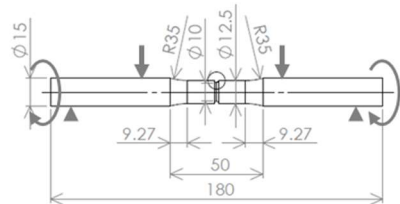


# 静岡理科大学 先端機器分析センター

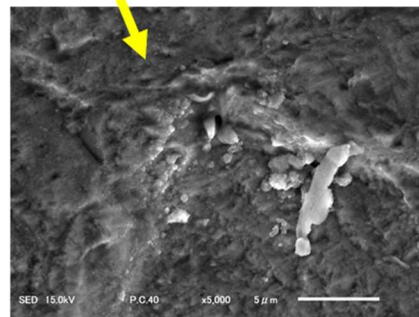
## 令和7年度利用報告書



ショットピーニング処理材  
内部疲労起点(fish-eye)のSEM画像\*  
(ノック部破面、SCM420H浸炭材)



回転曲げ疲労試験片形状・負荷形態



疲労起点部の拡大\*\*

- \* 通常、疲労き裂は負荷応力の高いノック底表面を起点として発生するが、ショットピーニング処理による表面強化の影響により、疲労起点が内部へ移行していることがわかる
- \*\* 起点部を拡大すると、局所的に疲労破面の特徴であるストライエーションが観察される

# 目次

	ページ
巻頭言 静岡理工科大学 先端機器分析センター センター長 宮地 竜郎	P. 1
1. 研究紹介	P. 2
2. 修士論文研究報告	P. 29
3. 機器利用状況	P. 53
4. 機器分析講座	P. 54
編集後記	

## 巻頭言

令和7年度の先端機器分析センター・センター長を担当しております物質生命科学科の宮地でございます。私の専門分野は食品科学ですが、この分野における将来的なキーワードを思い付くまま挙げますと、『人工肉・培養肉・昆虫食』や『オーダーメイド食品』、『遺伝子組み換え食品・ゲノム編集食品』、『風味センサーの開発』、『3Dフードプリンター』などが挙がってきます。しかし、食品は伝統食品のような食文化や嗜好性、栄養、安全性等を考えながら開発する必要があるため、必ずしも工学のような未来志向の学問分野ではありません。そこで本巻頭言では、食品と密接な関係のある生命についての話題提供をひとつ。

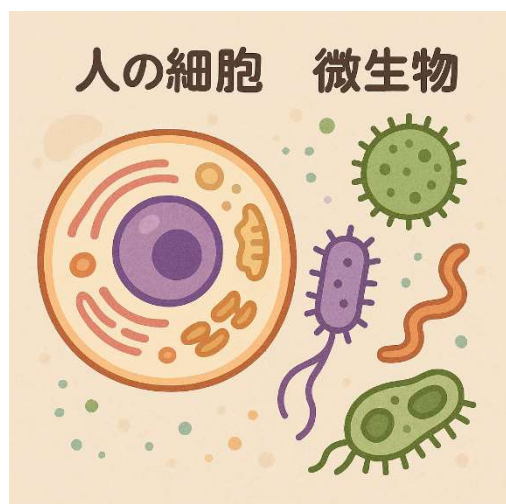
「ヒトは眠っているのがデフォルトで、起きている方が特別である」

私が表題の考え方もあるのではないかと思うようになったのは、私が学生時代も含めて、研究材料として動物や植物、微生物を扱ってきたことが関係していると思います。生物を構成している細胞が原核細胞であるのか真核細胞であるのかを問わず、ヒトを含めた生物を構成する最小単位は細胞です。多くの細胞は外から栄養素や酸素を受け入れ、老廃物や二酸化炭素を排出して細胞分裂によって増殖します。このように考えると、ヒトには器官や手足、意識はありますが、基本的にはヒトの細胞も単細胞生物も同じであるように見えます。現に、ヒトのガン細胞に由来する HeLa 細胞、細胞壁を除去してプロトプラスト化した植物細胞は微生物と同じように試験管で増殖します。そこで、表題の考え方にオリジナルティーはあるのかと考え以前ネット検索したところ、既に多くのサイトで言及されている事を知りました。

植物と同様に、動物の祖先は昔はほとんど動かず、自分の近くに来たエサを捕まえて生活していたと考えられます。しかし、エサが自分の周りに来なくなったり、周りの環境が悪くなったりした場合、移動できた方が動物の生存にプラスに働きます。そのために、動物は蠕動運動やヒレや手足を使って移動できるように進化したのだと思います。ヒトを含めた動物が移動して、エサを探したり外敵から逃げたり、子孫を残すために配偶者を探すためには、目と脳と意識が不可欠です。表題のようにヒトの本来の姿が、動かず、目を閉じて、意識もなくしているような植物に近い状態であるとする、このままでは食べ物を確保したりする事ができないため、ヒトは必要に応じて目を開け、意識を持って動くのだと思います。

つまり、ヒトの意識とかは二次的なもので、寝ている状態が生物としては本来の姿なのかも知れません。

1999年に公開されたSF映画『マトリックス』では、ヒトはタンクに入れられ、栄養もチューブで供給されています。あの映画では、タンク内の人間は眠っているのではなく脳は活発に活動していますので少し違いますが、生物学的に考えると現代は人間の意識に重きを置き過ぎていると思います。デカルトは自己認識として、「われ思う、ゆえにわれあり」と言いましたが、現代は自己や意識を重視し過ぎていると思います。表題の面白い考え方の真偽を問う必要性は感じませんが意識の有無に関わりなく、生物としての人間や睡眠時のヒトをもっと理解するようになれば人はもっと解放されるのかも知れません。



## 1. 研究紹介

「マイクロ波照射による BDF 合成」	機械工学科	十朱 寧	教授	P.3
「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.6
「黒色アルマイト皮膜の黒色性に及ぼす合金成分の影響」	機械工学科	吉見 直人	教授	P.7
「光透過性を示す板状粒子強化高分子複合材料の作製」	機械工学科	黒瀬 隆	教授	P.9
「反応性 RF スパッタリング法による Si(111)基板上への $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ 混晶成長」	電気電子工学科	小澤 哲夫	教授	P.10
「環境調和型有機合成反応の開発と有用有機分子合成への応用」	物質生命科学科	桐原 正之	教授	P.11
「優れた農産品を生み出す袋井地域の土壌の科学分析（その2）：茶園土壌の分析」	物質生命科学科	齋藤 明広	教授	P.13
「けい酸ナトリウム/セメントによる放射性物質の有機系抽出溶媒の固化と分析」	物質生命科学科	山崎 誠志	教授	P.15
「超音波が誘起する微小気泡反応場に関する研究」	物質生命科学科	南齋 勉	教授	P.16
「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	教授	P.18
「植物葉抽出液に含まれる抗糖化・抗酸化作用成分の探索」	物質生命科学科	高部 稚子	教授	P.20
「イヌガヤの新芽に含まれる抗菌活性物質の探索」	物質生命科学科	鎌田 昂	准教授	P.22
「In-situ 合成による QD パターニングとコアシェル界面組成分析」	物質生命科学科	佃 諭志	准教授	P.25
「有機半導体材料における電荷キャリア・励起子素過程の解明」	物質生命科学科	脇川 祐介	准教授	P.26
「アミノ基に置換基を導入した 3-アミノ-2-キノリンカルボン酸エチルの構造と発光挙動」	総合技術研究所	小泉 武昭	研究員	P.27

## マイクロ波照射による BDF 合成

十朱 寧 静岡理科大学 理工学部 機械工学科 教授

### 1. 緒言

世界のエネルギー消費量は経済成長とともに増加しており、化石燃料の枯渇、地球温暖化が問題となっている。以上の問題対策として持続可能な航空燃料 SAF 及びバイオディーゼル燃料 BDF が注目されている。SAF 及び BDF は廃食油を原料として生成されることが多く安定的な入手が困難であることや量産方法が確立できていないことが課題であることから、本研究では新たな原料として BSF (アメリカミズアブ) 油脂を使用した合成と新しく導入した循環型マイクロ波反応器を使用した合成を行い高効率かつ高合成率の BDF を得ることを目的とする。

### 2. 原理

マイクロ波による加熱は、被加熱部内部から発熱させ均一に加熱するため、熱損失が少なく熱効率が低い。マイクロ波の特徴を生かし、FAME (脂肪酸メチルエステル) を合成する。FAME は BDF の主成分である。合成原理を図 1 に示す。油脂とメタノールを所定の割合で混合し触媒として水酸化ナトリウムを添加後、マイクロ波を照射し、BDF とグリセリンを生成する。

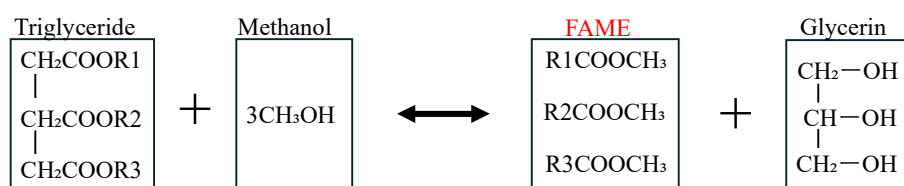


図 1.合成原理

### 3. 実験方法

BSF 由来 BDF の合成実験では、水酸化ナトリウムをメタノールに溶かし、事前加熱して液体となった BSF 油脂 4 mL を専用バイアルにいれメタノールを乳化させる。その後、マイクロ波合成装置 (Biotage 社製 Initiator) を使用し、マイクロ波により加熱しエステル交換反応により BDF 合成を行う。基本条件 (表 1) をもとに触媒量 0.02~0.1 g、メタノール量 0.5 mL~2.0 mL、加熱時間 2 分~10 分、加熱温度 40°C~120°C とパラメータを一つ変化させて高合成率の条件を調査する。BDF 合成率の測定は GCMS (島津製作所 QP-2020) により行う。

表 1.基本条件

BSF 油脂	メタノール	触媒	加熱時間	加熱温度
4 mL	1.5 mL	0.06 g	10 分	100°C

循環型マイクロ波反応器による合成実験では、循環型マイクロ波反応器 (MAKEWAVE 社製) を導入し BDF 量産を行うことが出来るか評価する。廃食油をろ過、水分を蒸発させメタノールと触媒を混合

し反応器に循環させマイクロ加熱により合成を行う。廃食油 600 mL、メタノール 200 mL、水酸化ナトリウム 7 g を固定条件とし、加熱温度及び時間 (表 2) を変化させる。合成後水洗いを行い BDF 内の不純物を取り除き、GCMS により合成率を測定する。

表 2.循環型反応器の温度・時間条件

	加熱時間	加熱温度
1	10 分	60°C
2	10 分	100°C
3	5 分→5 分	55°C→100°C
4	10 分→10 分	60°C→100°C

BDF の特性評価のため、合成した BSF・廃食油由来 BDF を使用する。燃焼実験に取り組むため、粘度計 (NDJ-5S) 及び比重計 (JC-9312) を用いて粘度・動粘度を測定し燃料規格と比較する。

#### 4. 実験結果と考察

図 1 に BSF 由来 BDF の高合成率を示した条件の結果を示す。また、図 2 に循環型マイクロ波反応器の合成結果を示す。

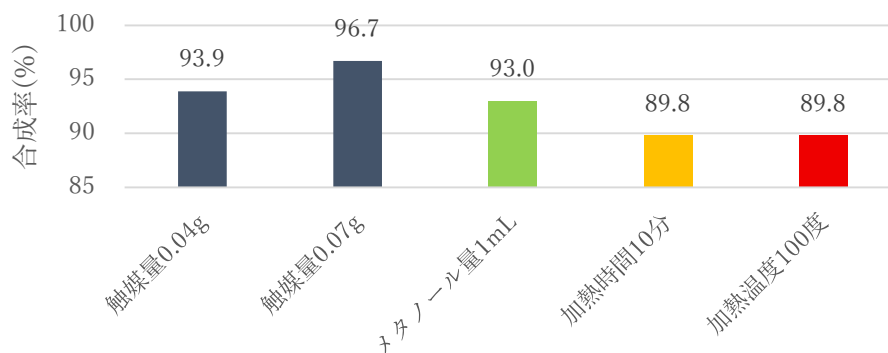


図 2.高合成率を示した条件

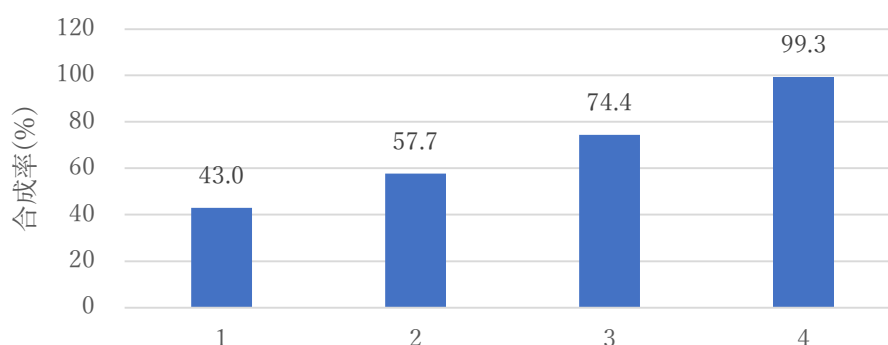


図 3.循環型反応器の合成結果

BSF 油脂を使用した合成実験の結果より、合成率が最も高くなったのは BSF 油脂 4 mL、メタノール 1.5 mL、触媒量 0.07 g、加熱時間 10 分、加熱温度 100°Cとしたときの 96.7%であった。合成率に最も影響を及ぼすのは触媒量であることが確認でき、過剰及び微量な触媒量は触媒濃度による反応効率の低下が考えられるため適切な触媒量の選定が求められる。

循環型マイクロ波反応器による合成実験の結果より、合成率 90%を超える結果を得た。廃食油 600 mL、メタノール 200 mL、触媒量 7 g、加熱温度及び時間 60°C→100°C・10分→10分としたとき、99.3%となった。従来の合成方法より高効率であることから量産体制への可能性を示唆する。

合成 BDF 粘度測定の結果、BSF 由来 BDF の動粘度は 10~60°Cで 27.1~14.0 mm<sup>2</sup>/s、廃食油由来 BDF の動粘度は 21.2~10.3 mm<sup>2</sup>/s となった。燃料規格と比較した結果、規格値を大きく上回ることが確認されたため、低粘度化処理を施す必要があると考えられる。

## 5. 結論

- 1)BSF 油脂を使用した合成実験では、合成率 95%を超える合成条件を得た。その条件は BSF 油脂 4 mL、メタノール 1.5 mL、触媒量 0.07 g、加熱時間 10 分、加熱温度 100°Cである。
- 2)循環型マイクロ波反応器では量産体制のための基礎データを得られた。
- 3)今後の燃焼実験のために、合成した BDF の低粘度化処理が有効となる。

## 6. 謝辞

研究の遂行にあたり、本学先端機器分析センターの技術職員である小泉武昭氏と菅澤直裕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) 21K03924 と 24K07348 の助成によって行われものである。

## 7. 利用機器

GCMS

## 8. 研究業績

### (学術論文)

- (1) Yonghang Wong, Shota Matsunaga, Ning Zhu, Synthesis of FAME for Sustainable Aviation Fuel Based on Microwave Irradiation, *J. Res. Appl. Mech. Eng.*, 2025, 13(3-033), 1-10.

### (国際学会発表)

- (1) Y. H. Wong, I. Ooya, N. Zhu, FAME for Sustainable Aviation Fuel Synthesis by Flow Type Microwave Reactor, *Proceedings of The 15th TSME International Conference on Mechanical Engineering*, TSME-2025-0095, Bangkok, Thailand (2025), 査読あり
- (2) Y. H. Wong, N. Nakanishi, A. Fujikawa, I. Ooya, N. Zhu, Synthesis for SAF Based on Black Soldier Fly(BSF) and Microwave Irradiation, *Proceedings of The 15th TSME International Conference on Mechanical Engineering*, TSME-2025-0097, Bangkok, Thailand (2025), 査読あり
- (3) Ning Zhu, SAF Synthesis by Using Flow Type Microwave Reactor, *The 11th International Workshop of Energy Conversion*, Turkey (2025).

### (国内学会発表)

- (1) 朱寧、黄永航、マイクロ波による SAF の合成、GS12-02、第 62 回日本伝熱シンポジウム、沖縄、2025 年 5 月。

## 各種金属材料の破面解析と表面分析

三林 雅彦 静岡理科大学 理工学部 機械工学科 教授

### 1. 概要

各種機械部品の高強度化に関する研究を行っている。本研究では、研究過程において破壊した部品や試験片について、SEMによる破面観察を行い、破壊起点および破壊モードを明らかにする。これにより破壊原因を解明し、その対策を検討することを目的としている。また、その前提として、表面および表面近傍の物性をXRDやEPMA等を用いて把握することも重要である。本年度は、以下のテーマについて、これらの分析機器を用いた解析および計測を実施した。

### 2. レーザーピーニング処理材の疲労強度に関する研究

レーザーピーニング処理材の回転曲げ疲労強度評価において、十分な強度向上が得られなかった原因について、SEMによる破面解析を実施した。その結果、複数の表面起点から疲労き裂が発生していることを確認した。これにより、レーザーピーニング処理の不均一性が示唆され、今後の研究開発の方向性を検討する上で有用な知見が得られた。

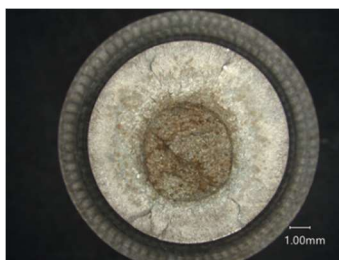


図1 LP処理材のマクロ破面  
(回転曲げ試験片)

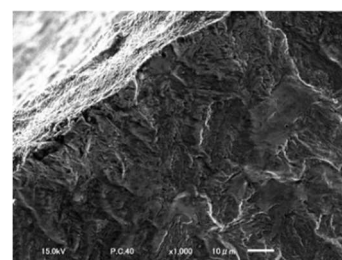


図2 LP処理材のミクロ破面  
(表面の破壊起点)

### 3. 常圧アセチレン浸炭処理のC分布測定

新規熱処理（常圧アセチレン浸炭）において、歯車の歯先と歯元で浸炭深さにばらつき（歯底部が浅い）が生じる原因について調査した。その結果、カーボンの浸透深さの違いによるものであることが、EPMA分析により明らかとなった。これにより、熱処理時のガス流れの改善など、工程条件の見直しに向けた対策につながった。

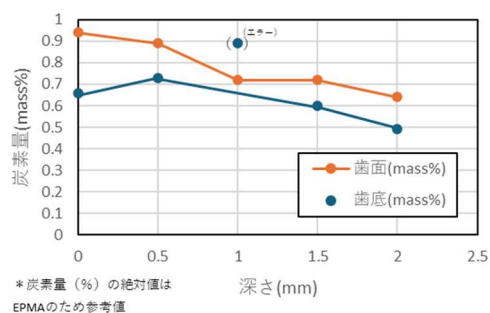


図3 常圧アセチレン浸炭処理の  
深さ方向C濃度分布

### 4. 謝辞

先端機器分析センターの皆様には、日頃より分析機器の保守・点検にご尽力いただくとともに、学生へのご指導にも多大なるご支援を賜っております。その結果、高精度かつ高品質な解析・計測を実施することが可能となっております。ここに深く感謝申し上げます。

### 5. 利用機器

SEM (+EDS) , EPMA

# 黒色アルマイト皮膜の黒色性に及ぼす合金成分の影響

(合金中のCu、Mg、Siが皮膜の黒色性に及ぼす影響)

吉見 直人 静岡理科大学 理工学部 機械工学科 教授

## 1. 概要

黒色アルマイト皮膜の黒色性に及ぼすアルミニウム合金種類（成分）の影響について検討した。本報告では、5種類のアルミニウム合金を下地とする黒色アルマイト皮膜を作成し、皮膜の黒色性に及ぼすCu、Mg、Siの影響について調査した。

## 2. 実験方法

### (1)供試材 (表1)

5種類のアルミニウム合金を用いた。A2024とA7075はCu、A5052はMg、A6061はSiを含有する。比較材としてA1050(工業用純アルミニウム)を用いた。

### (2)黒色アルマイト処理

陽極酸化処理は5%硫酸水溶液、電流密度0.6 A/dm<sup>2</sup>一定で行い、電解時間は15、30、45分とした。黒色の染色にはCrを含む金属錯塩染料を用いた。形成した黒色皮膜の膜厚、黒色度(明度) L\*値、算術平均粗さRa、XRFによる染料吸着量(CrのX線強度)を測定した。また、SEMによる表面形態の観察を行った。

## 3. 結果と考察

(1)図1に、膜厚4~5 μm(電解時間45分)の場合について、合金のCu濃度と皮膜の黒色度、染料吸着量の関係を示す。A2024、A7075については合金Cu濃度と関係があり、Cu濃度が多いほど皮膜の染料吸着量は増加し黒色性は向上した。

Cuを含まない、もしくは低Cu濃度のA1050、A5052、A6061を比較すると、A5052(2.67%Mg)はA1050よりもL\*値が低く(黒色性が良好)染料吸着量は多かった。A6061(0.6%Si)はA1050よりもL\*値が高く染料吸着量は少なかった。このことから、合金中のMgは皮膜の黒色性の向上に寄与し、Siは黒色性を低下させることがわかった。

表1 供試材とその主要成分

合金	分類	調質	主要成分(%)			
			Cu	Mg	Si	Zn
A2024	Al-Cu-Mg系	T3	4.40	1.4	0.07	0.11
A7075	Al-Zn-Mg系	T651	1.7	2.4	0.07	5.5
A5052	Al-Mg系	H34	0.01	2.67	0.08	0.01
A6061	Al-Mg-Si系	T6	0.27	1.0	0.6	0.02
A1050	工業用純Al	H24	0.02	0.00	0.07	0.01

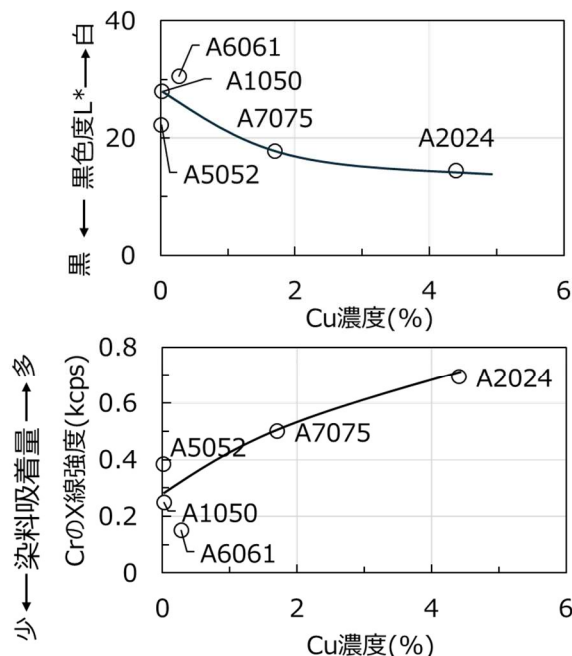


図1 合金Cu濃度と黒色度L\*値および染料吸着量(Cr強度)との関係(膜厚4~5 μm)

(2)図2に、各原板(アルマイト処理なし)の表面粗さを基準としたときの、各処理後の表面粗さの変化 $\Delta R_a$ を示す。Cuを含む合金(A2024、A7075)では陽極酸化処理工程後に表面粗さが増加した。これは酸性浴中でCuとAlの電位差により、Alの溶解が促進され、凹凸が形成されたためと考えられる。一方、Mgを含む合金(A5052)はアルカリ前処理工程後に粗さが増加した。これは表層のAlMg化合物がアルカリ浴中で溶解したためと推定される。

(3)図3にA7075とA1050の陽極酸化処理後のSEM像を示す。Cuを含むA7075下地の黒色皮膜には微細な凹凸が確認され、表面粗さの変化の傾向と一致した。

(4)以上のことから、Cuを含む合金(A2024、A7075)では、比表面積の増加によるセル数の増加

や皮膜の多孔質化によって染料吸着量が増加したと考えられる。また、Mgを含むA5052はアルカリ前処理時の比表面積の増加が染料吸着量に影響したと推定される。一方、Siを含む合金は、難溶性のSi酸化物の形成がAlの溶解反応を阻害したことで、黒色性がやや劣ったと推定される。

#### 4. 結言

(1)合金中のCu濃度の増加とともに皮膜の黒色性は向上した。これは、陽極酸化処理工程でAlの溶解が促進され、比表面積の増加と多孔質化により、染料吸着量が増加したためと考えられる。

(2)合金中のMgは皮膜の黒色性の向上に寄与した。これは、アルカリ前処理工程でAlMg化合物が選択溶解し、表面の粗化によって染料吸着量が増加したためと考えられる。

(3)合金中のSiは黒色性を低下させることがわかった。Siは表面に不活性な酸化物を形成し、Alの溶解を抑制するためと推定される。

#### 5. 利用機器

SEM、XRF

#### 6. 謝辞

物理機器解析を行うにあたり、先端機器分析センターの小泉様、菅澤様にご指導とご協力を頂いた。深く感謝いたします。

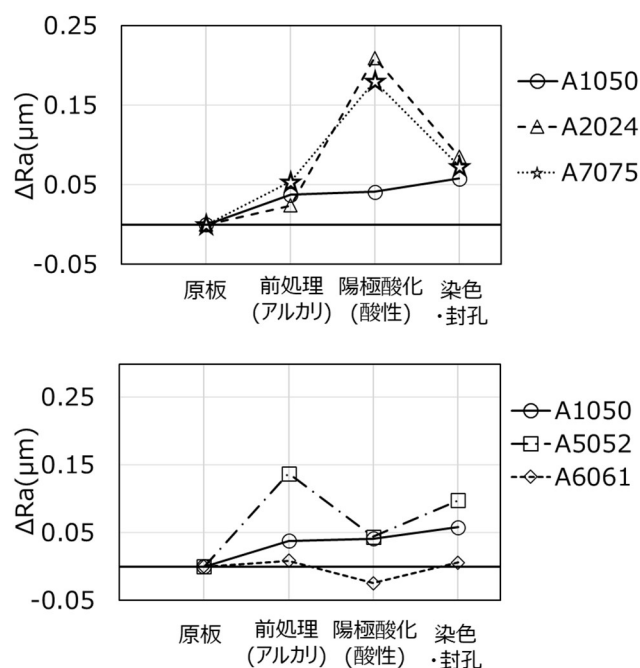


図2 各処理工程と $\Delta R_a$ の関係

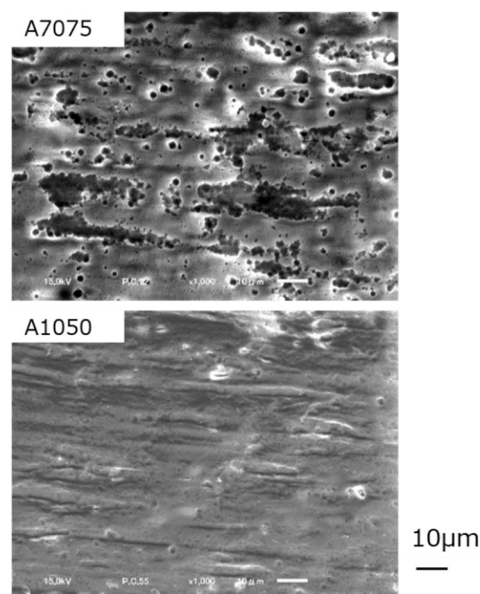


図3 A7075合金(上)およびA1050合金(下)下地の陽極酸化皮膜の表面SEM像(膜厚5 $\mu$ m)

## 光透過性を示す板状粒子強化高分子複合材料の作製

黒瀬 隆 静岡理工科大学 理工学部 機械工学科 教授

### 1. 概要

高弾性率、高靱性な光透過性を示す構造材料が求められている。無機ガラスは弾性率が高いが靱性が低く脆い。一方、プラスチックであるポリカーボネート (PC) は靱性に優れるが弾性率が低いという課題がある。我々は、高分子と板状無機粒子を水中で混合した後に抄造し熱プレスを行う、軽量で力学特性に優れた板状粒子強化高分子複合材料の研究を進めている。本研究の目的は、光透過性を示す PC と板状無機粒子による光透過性複合材料を作製し、その弾性率と破壊靱性値を明らかにすることである。

### 2. 複合材料の作製と力学特性

図1に作製した複合材料(板厚2 mm)の外観写真を示す。光透過性があることが確認できる。図2にPCと板状無機粒子を用いて作製した複合材料の断面観察像を示す。観察には本学先端機器分析センターのSEM(JSM-IT100, 日本電子(株))を用いた。試験体をエポキシ樹脂で包埋した後に断面を研磨した。図2の紙面上下方向が板厚方向であるが、面内方向に板状粒子(白色組織)が配向する構造が観察できた。複合材料の曲げ弾性率は45 GPa、曲げ強度は304 MPaを示し、板状粒子により母材であるPCが補強されていることが確認できた。また、ASTM D5045のSENB(Single-edge-notch bending)法に準じた破壊靱性試験を行い、暫定破壊靱性値 $K_{Ic}$ は $10.0 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ と、無機ガラスの破壊靱性値 $1\sim 2 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ と比べ靱性に優れた材料であることを確認した。

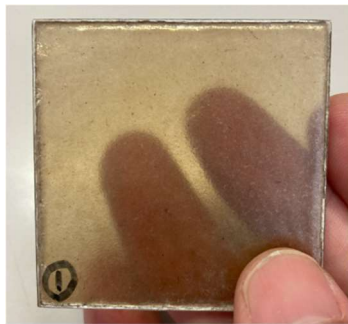


図1 複合材料の外観写真.

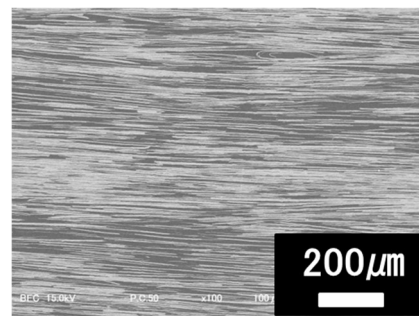


図2 複合材料の断面 SEM 観察像.

### 3. 謝辞

本研究は JST 令和6(2024)年度 大学発新産業創出基金事業 スタートアップ・エコシステム共創プログラム GAP ファンドプログラム『ステップ1』の助成を受けたものです。ここに深く感謝いたします。

### 4. 利用機器

SEM

反応性 RF スパッタリング法による Si(111)基板上への  $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  混晶成長

小澤 哲夫 静岡理工科大学 理工学部 電気電子工学科 教授

## 1. はじめに

多接合型太陽電池のトップセルとして、 $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  が注目されている。 $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  は 0.64 eV~6.2 eV の間で調整可能な直接遷移型のバンドギャップを有している。<sup>[1]</sup>しかし、Si 基板上に  $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  を成長させると、Si 基板との結晶構造の差異、InN と AlN の成長温度、成長圧力の差異などによって単相の単結晶を成長させることが困難である。

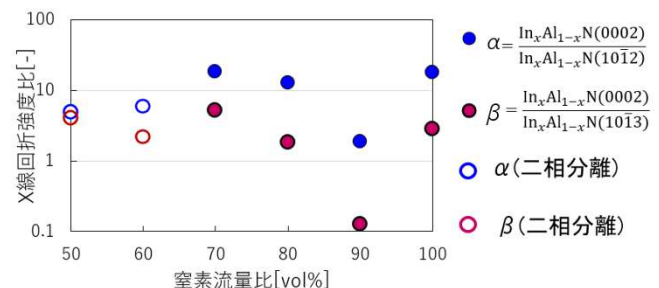
本研究では、 $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  の 0001 面と結晶構造が近い Si(111)基板上に反応性 RF スパッタリング法を用いて  $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  混晶を成長させ、単相  $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  単結晶となる成長条件を検討した。具体的には、窒素流量比と結晶性の関係、成長圧力と結晶性の関係について調査した。

## 2. 実験方法と評価方法

反応性 RF スパッタ装置を用いて、p-Si(111)基板上に  $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  混晶を成長させた。ターゲットは In 80mol%、Al 20mol% を使用し、窒素流量比 50~100 vol%、スパッタ圧力 0.1~1.0 Pa と順次変更し成膜した。作成試料は XRD により結晶性の評価、EDS により組成比分析を行った。スパッタ電力 20 W、スパッタ時間 120 min は一定とした。

## 3. 結果と考察

XRD 測定結果から得られた  $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  0002 ピーク強度を用いて強度比を算出した。X 線回折強度比  $\alpha$ 、 $\beta$  窒素流量の関係を図 1 に示す。強度比  $\alpha$ 、 $\beta$  が 1 より大きくなると  $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  0002 の単結晶化が促進されているといえる。二相分離は白抜きで表している。窒素流量比を 50 vol% から 70 vol% まで増加すると強度比は増加傾向にあったが、70~

図1 X線回折強度比  $\alpha$ 、 $\beta$  と窒素流量比の関係

100 vol% では強度比と相関関係は見られなかった。窒素流量比 50 vol%、60 vol% では二相分離した。特に窒素流量比 70 vol% では  $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  0002 配向が強くなることが確認された。

図 2 に混晶比と窒素流量比の関係を示す。窒素流量比 50 vol%、60 vol% では二相分離が確認され、50 vol% では InN に近づくことが分かった。窒素流量比 70 vol% 以上では、In の割合はターゲットの組成比に近づくことが分かった。以上の結果から、窒素流量比 70 vol% が単相化と単結晶化が強くなることが分かった。

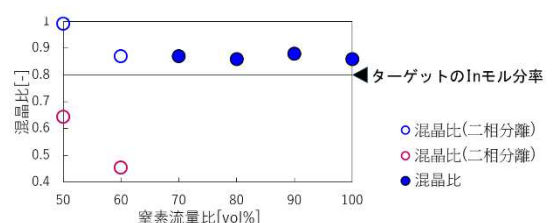


図2 混晶比と窒素流量比の関係

## 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, EDS, XRD

## 環境調和型有機合成反応の開発と有用有機分子合成への応用

桐原 正之 静岡理科大学 理工学部 物質生命科学科 教授

### 1. 概要

環境汚染物質を排出しない、クリーンな有機合成反応の開発を行なうとともに、それらの反応を活用して、液晶材料のような先端材料や、医薬品開発に繋がる生物活性物質のような、有用有機分子の合成研究を行っている。今年度は、次亜塩素酸ナトリウム・5水和物結晶 ( $\text{NaOCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) を用いる酸化反応・ハロゲン化反応、含フッ素液晶材料物質の高選択的合成、含フッ素小員環構造を有するビルディングブロックの開発研究を行った。

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

$\text{NaOCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  を酸化剤として用いると、第一級アルコールからカルボン酸が、スルフィドからはスルホンが効率よく得られることを見出し、論文として発表した (論文 1)。また環状  $\alpha$ -アジドアルコールに対し  $\text{NaOCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  を反応させると、酸化的炭素-炭素結合切断反応がおり、ニトリルと、ケトンまたはカルボン酸が生成することを見出した (学会 3)。

塩素化反応としては、トルエン類に対して  $\text{NaOCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  を等量の酢酸存在下に反応させると、暗所条件でもラジカル反応が進行してベンジル位塩素化が進行し、一方で  $\text{NaOCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  を過剰量の酢酸存在下に反応させると、芳香環塩素化が進行することを見出した。この芳香環塩素化はトルエン類以外の種々の芳香族化合物にも有効であった (学会 1、2)。

### 3. 「含フッ素液晶材料物質の高選択的合成」

我々は (1*S*,1'*S*,2*R*,4*R*,4'*S*)-2-fluoro-4,4'-dipropylbicyclohexyl の合成に成功しており、この化合物は優れた液晶性を示すことが判明している。しかしこの合成法では、合成前駆体である *eq*-アルコール体をケトン体の還元で調製する際に副生成物が生じ、効率があまり良くなかった。今回、ケトン体を、クロロトリメチルシラン存在下に電解還元すると、副生成物がほとんど生成せず、効率よく *eq*-シリルエーテル体が合成できることを見出した。

### 4. 「含フッ素小員環構造を有するビルディングブロックの開発」

2-Fluoro-2-(hydroxymethyl)cyclopropane-1-amine 類は、フルオロシクロプロパン構造を有する各種化合物のビルディングブロックとして期待できる。今回はこれらの化合物の二つの立体異性体をそれぞれ合成することに成功した (学会 4)。

### 5. 謝辞

研究の遂行にあたりご協力いただいた、イハラニッケイ化学工業の木村芳一博士、日本軽金属の岡田倫英博士、大阪大学産業科学研究所の滝澤忍教授、オルガノサイエンスの岡本一男社長、シンクレストの米山心氏、本学物質生命科学科の小土橋陽平教授および鎌田昂准教授、本学先端機器分析センターの技術職員である小泉武昭博士および菅澤直裕博士に、深く感謝いたします。

## 6. 利用機器

NMR, IR, GC-MS

## 7. 令和7年度研究業績

### (原著論文)

1. Masayuki Kirihara,\* Hideo Shimazu, Takuma Kawai, Yukari Kinoshita, Yugo Sakamoto, Tomomi Akiyama, Eri Osugi, You Kikkawa, Tomohide Okada, Yoshikazu Kimura,\* Sodium Hypochlorite Pentahydrate as an Environmentally Benign Oxidizing Agent: Effective Synthesis of Carboxylic Acids from Primary Alcohols and Sulfones from Sulfides, *Synthesis* **2025**, 57, 1742–1754.
2. Ryosuke Fukada, Keisuke Nishikawa, Misaki Nagasaka, Masayuki Kirihara, Shinobu Takizawa, Yoshiki Morimoto, Kazumi Nimura, Norio Kikuchi, Yukimasa Yamagishi, Takahiro Ishii,\* Takashi Kamada,\* Chemical structure and antifouling activity of yoshioaplysin A–C isolated from red alga genus *Laurencia*, *Fitoterapia* **2025**, 185, 106683.

### (学会発表)

- (1) ○木村芳一, 植野僚, 川合巧真, 酒井歩武, 細川貴弘, 桐原正之, “次亜塩素酸ナトリウム 5 水和物を塩素源とする芳香族化合物の塩素化反応：塩素ガスを使わない塩素化方法” 日本プロセス化学会サマーシンポジウム, 7/24-25/2025, 東京.
- (2) ○桐原正之, 植野僚, 川合巧真, 酒井歩武, 細川貴弘, 木村芳一, “次亜塩素酸ナトリウム 5 水和物 (NaOCl·5H<sub>2</sub>O) を用いた芳香族化合物類の新しい塩素化反応” 第 51 回 反応と合成の進歩シンポジウム, 11/2-3/2025, 広島.
- (3) ○細川貴弘, 川合巧真, 桐原正之, “次亜塩素酸ナトリウムによる α-アジドアルコールの開裂反応” 第 51 回 反応と合成の進歩シンポジウム, 11/2-3/2025, 広島.
- (4) ○北川真子, 臼井美結, 渡邊真衣, 川合巧真, 桐原正之, “フルオロシクロプロピルアミン類の立体選択的 合成研究” 第 51 回 反応と合成の進歩シンポジウム, 11/2-3/2025, 広島.
- (5) ○酒井歩武, 原田結衣菜, 川合巧真, 滝澤忍, 桐原正之, “次亜塩素酸ナトリウム 5 水和物によるプロリン類の酸化的脱炭酸反応” 日本化学会第 105 回春季年会, 3/26-29/2025, 大阪.
- (6) ○Mohamed S. H. Salem, Carla Dubois, Muthu Karuppasamy, Masayuki Kirihara, Shinobu Takizawa, “Light-induced autoxidation of aldehydes to peracids and carboxylic acids: Mechanistic insights and applications” ACS Spring Meeting 2025, March 23-27, 2025, San Diego, CA & Virtual.

## 優れた農産品を生み出す袋井地域の土壌の科学分析（その2）：

### 茶園土壌の分析

齋藤 明広 静岡理科大学 理工学部 物質生命科学科 教授

#### 1. 概要

袋井地域の優れた農産品を生み出す土壌を分析し、農業に興味を持つ学生と院生に土壌教育を行うとともに、将来的には袋井市の農業関連産業に貢献することを目指し、袋井地域の農耕地の土壌の化学分析を行っている。令和6年度はクラウンメロン栽培土壌を分析したが、今年度は、茶園土壌を分析した。

袋井地域で優良な茶を生産する生産者2名の茶園土壌を採取し、分析した。3名の卒業研究生とともに土壌を採取し、採取後には、生産者から話を伺いつつ、自慢のお茶を飲ませていただいた。採取した土壌の三相分布（固相、液相、気相の割合）は標準的な茶園土壌と変わらなかったが、化学性の一部と生物性は、一般的とされる茶園の土壌とは異なる性質を有することが分かった。すなわち、化学性においてはpHが、生物性においては細菌数、糸状菌数、土壌DNA量が一般的な茶園の土壌とは異なった。これらの性質が異なることによって、茶樹への肥効（肥料の効果）が高まり、高品質な茶葉が生産されていることが考えられた。

#### 2. 謝辞

本研究は、袋井市の助成（袋井市学術交流振興助成金）を受けて行った。土壌採取にご協力くださった茶葉生産者のお二人（守秘契約により氏名を公表しない）、土壌採取の仲介・立会いと実容量測定装置貸出を快くお引き受けくださった豊田肥料株式会社に深く御礼申し上げる。

#### 3. 利用機器

①可視紫外分光光度計（DNA濃度の測定）、②マイクロプレートリーダー（酵素活性測定、細菌の生育評価）、③超音波破碎装置（土壌のホモジナイズ）、④リアルタイムPCR（土壌中の特定DNAの定量）

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

- (1) 鈴木 琉太「*Agromyces* 属の栄養要求性の研究」(①②③)
- (2) 鈴木 愛唯「茶園土壌の分析」(①②③④)
- (3) 中道 憲哉「水田土壌のメタン消費微生物の分離」(①)
- (4) 野田 真之介「水田土壌のメタン生成ポテンシャルの評価」(①)
- (5) 長倉 裕真「茶園土壌の生物性の評価」(①②③④)

#### 4. 令和7年度研究業績

(原著論文) 本報告書著者本人に下線. 責任著者に\*.

(1) H. Uchida, A. Saito, Y. Kotsuchibashi\* (2025) “Drying-triggered random aggregation of nanopillar hydrogels with strong shape distortion of trapped bacterial cells.” *ACS Applied Nano Materials*. 8, 15246-15254.

(学会発表) 本報告書著者本人に下線. 口頭発表者に○, ポスター発表者に●.

(1) ●鈴木琉太, 道羅英夫, 森内良太, 齋藤明広. “キチン分解における土壌細菌間クロスフィーディング: キチン非分解細菌 *Ensifer* sp. 5-50 株のチアミン生産能とチアミン要求性キチン分解細菌 *Agromyces* sp. 5-23 株のゲノム解析” 日本土壌微生物学会 2025 年度大会.

(2) 近藤瑠音, 中村美樹, Wang Xinru, 高野英明, ○齋藤明広. “ストレプトミセス属放線菌はビタミン B<sub>12</sub> の生産を介して栄養要求性のキチン分解細菌 *Lysobacter auxotrophicus* の増殖を促進する”2025 年度 (第 39 回) 日本放線菌学会大会.

(3) 近藤瑠音, 中村美樹, Wang Xinru, 高野英明, ○齋藤明広. “メチオニン/ビタミン B<sub>12</sub> 要求性キチン分解細菌 *Lysobacter auxotrophicus* 5-21a 株がビタミン B<sub>12</sub> 生合成中間体を利用することを示すための逆遺伝学的解析”日本土壌肥料学会 2025 年度新潟大会.

(4) ●鈴木陸, 齋藤明広, 六鹿雅登, 緒方藍歌, 成田裕司, 小土橋陽平. “繊維への抗菌性高分子の簡便な修飾と抗菌効果について”第 74 回高分子学会討論会.

(5) ●宮下貴翔, 齋藤明広, 六鹿雅登, 緒方藍歌, 成田裕司, 小土橋陽平. “人工血管へのカチオン性高分子の静電相互作用を介した修飾と抗菌性評価”第 74 回高分子学会討論会.

(6) ○栗山樹希, 白鳥克哉, 近藤拓也, 齋藤明広, 廣野祐平, 一家崇志, 山下寛人. “有機物連用茶園における茶樹および土壌の統合的評価”2025 年度日本茶業学会研究発表会.

(その他) 本報告書著者本人に下線.

(著作) 齋藤明広. “土に棲む微生物の世界と食糧生産・気候変動” 日本技術士会中部本部広報誌 技術士"ちゅうぶ". 15, 38-39.

(受賞) 優秀ポスター賞: 鈴木琉太, 道羅英夫, 森内良太, 齋藤明広. “キチン分解における土壌細菌間クロスフィーディング: キチン非分解細菌 *Ensifer* sp. 5-50 株のチアミン生産能とチアミン要求性キチン分解細菌 *Agromyces* sp. 5-23 株のゲノム解析” 日本土壌微生物学会 2025 年度大会. (再掲)

# けい酸ナトリウム/セメントによる放射性物質の有機系抽出溶媒の 固化と分析

山崎 誠志 静岡理工科大学 理工学部 物質生命科学科 教授

## 1. 概要

放射性元素の抽出溶媒を模倣した模擬溶媒をけい酸ナトリウム/セメントで固化する条件および固化体中での有機溶媒の状態について、各種機器分析結果から検討した。

## 2. 固化体の評価

一般的にけい酸ナトリウム/セメント系では、有機溶媒などの有機物を固化して閉じ込めることが難しい。本研究では、界面活性剤を用いることで有機溶媒を固化することができた。有機溶媒と界面活性剤の水溶液について、 $^1\text{H}$  NMR 測定より、ミセルの生成によって化学シフトが大きく低磁場シフトし、ミセルの形状変化にともなう化学シフトの変化をとらえた (図 1)。また、同水溶液の粒径測定から、ミセルの存在とコロイドよりも大きな凝集体が存在する可能性が認められた。有機溶媒と界面活性剤を閉じ込めた固化体の破断面の EDS 元素マッピングから大きな凝集体の存在を直接確認することができた。さらに、固化体の XRD 測定 (図 2) から、有機溶媒を取り込んだ界面活性剤のラメラ構造も存在することがわかった。

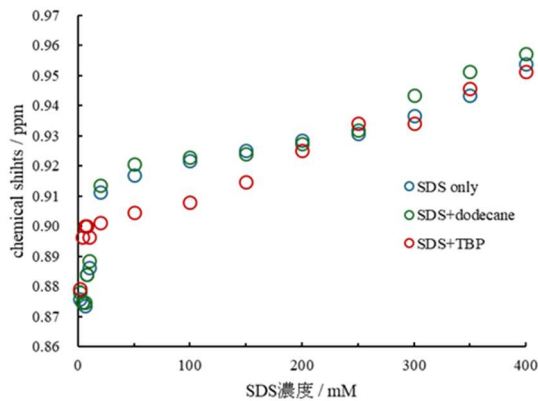


図 1 界面活性剤および界面活性剤＋有機溶媒の界面活性剤濃度に対する化学シフトの関係

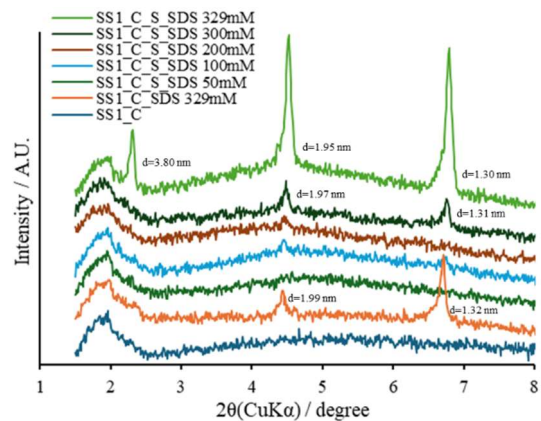


図 2 界面活性剤と有機溶媒を閉じ込めた固化体の XRD パターン

## 3. 利用機器

XRD (SmartLab, Rigaku)、NMR (JNM-ECX400, JEOL)、SEM/EDS (JSM-IT100, JEOL)、粒径測定 (ELSZ-2000、大塚電子)

## 4. 令和7年度研究業績

(学会発表)

- (1) 後藤祥太、山崎誠志、鈴木誠矢、荒井陽一、”けい酸ナトリウム/セメントによる放射性物質の有機系抽出溶媒の固化と分析” 日本原子力学会 2025 年秋の年会(小倉)、2025.

## 超音波が誘起する微小気泡反応場に関する研究

南齋 勉 静岡理科大学 理工学部 物質生命科学科 教授

### 1. 概要

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

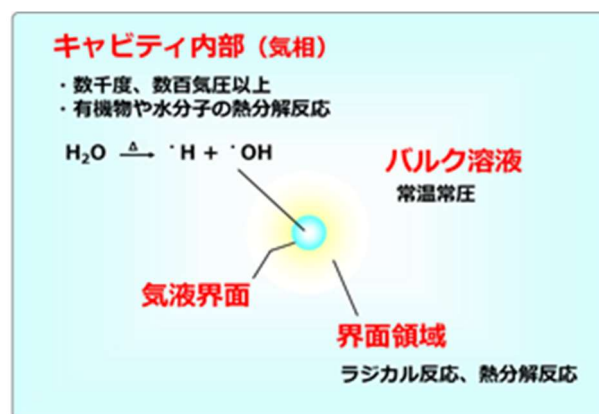


図1 超音波キャビテーション概略図

### 2. 「PFAS の超音波分解による油相中キャビティ界面領域の解明」

超音波によって誘起される局所的な高温高压の化学反応場である超音波キャビティは、水相中に比べて油相中でより活性となることが、我々のこれまでの研究で明らかとなっている。水相系におけるイオン性界面活性剤は、その両親媒性から、熱力学的に安定化するためにキャビティの気液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、その分解挙動から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る。一方で、油相中では、気液界面吸着による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油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ペルフルオロアルキル化合物 (PFAS) は、ペルフルオロアルキル基の撥油性から、油相中においても気液 (油) 界面に吸着する特性をもち、油相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、油相中の超音波化学反応場における PFAS の分解反応、および PFAS 存在下でのソノルミネッセンス (SL) 強度について検討した。

照射対象の油相溶媒についてのキャビティ活性の予備的検討に基づき、高温のキャビティを形成することがわかっているベンジルアルコールを溶媒とした。分解対象溶質として、フッ素系界面活性剤 Perfluorodecanoic acid (PFDA) のほか、炭化水素鎖を含む 6:2 FTOH、8:2 FTOH をベンジルアルコールに溶解させ  $20 \sim 10,000 \mu\text{M}$  に調製し、照射ガラス容器にそれぞれ 60 mL 取った。アルゴン雰囲気下、 $20^\circ\text{C}$  の条件で、間接照射にて 200 kHz、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 ずつ採取した試料について、GC-MS で定量し、濃度の経時変化から初期分解速度、反応速度定数  $k$  を算出した。また、界面活性剤存在下での超音波キャビティの状態を把握するため、同等の条件 (QUAVA mini ; 直接照射) で SL 強度についても検討した。分解生成物の影響を除くため、超音波照射直後の最大 SL 強度を光電子増倍管 (230~700 nm) にて測定し、バルク溶液の濃度の影響について

検討した。また、比較のため、PFDA と炭素鎖長が等しい炭化水素界面活性剤であるデカン酸の超音波分解および SL 測定についても検討した。

各界面活性剤水溶液の表面張力を図 2 に示す。いずれの系においても濃度上昇とともに減少し、PFDA と 8:2 FTOH の系では、ある濃度で変曲点をむかえプラトーになった。この濃度は各界面活性剤の臨界ミセル濃度 (cmc) と一致し、PFDA が 800  $\mu\text{M}$ 、8:2 FTOH が 6000  $\mu\text{M}$  とそれぞれ見積もられた。一般に炭素差の長さが短くなるほど cmc の値は高い濃度に見積もられる。そのため 6:2 FTOH の cmc は、今回測定した濃度範囲よりも高濃度になると考えられる。表面張力の濃度変化から界面過剰量を算出したところ、PFDA が 0.518 分子/ $\text{nm}^2$ 、8:2 FTOH が 0.247 分子/ $\text{nm}^2$ 、6:2 FTOH が 0.150 mol 分子/ $\text{nm}^2$  とそれぞれ見積もられた。超音波分解の反応速度定数  $k$  とバルク初期濃度の関係を図 3 に示す。PFDA と 8:2 FTOH の系では、バルク初期濃度の増加に伴って速度定数が低下する傾向が見られた。これは、キャビティに吸着した界面活性剤分子間の相互作用により反応効率が低下したためと考えられる。一方、6:2 FTOH では、濃度増加による速度定数の変化は小さかった。これは、6:2 FTOH は PFDA と 8:2 FTOH に比してキャビティの気液界面に吸着しにくいためと考えられ、界面過剰量の結果と一致する。また、キャビティに対する界面活性剤の挙動の詳細について検討するため、最大 SL 強度を測定したところ、いずれの系においてもある初期濃度まで増大してから減少に転じることが明らかとなり、このピークを迎える初期濃度は図 2 において、おおよそ 35  $\text{mN/m}$  の表面張力となる濃度域と一致した。この閾値の存在はキャビティの安定性が大きく変化することを示唆している。

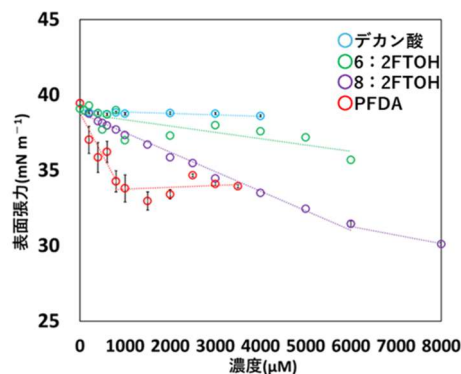


図 2 各界面活性剤水溶液の表面張力

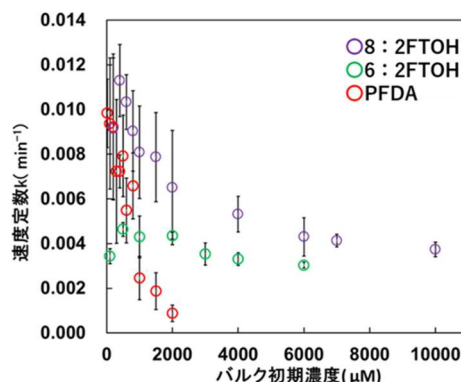


図 3 バルク初期濃度と速度定数

### 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

GC/MS, ELSZ

### 5. 令和7年度研究業績

#### (学会発表)

- (1) Ben Nanzai, Yusuke Masuda, Kazuya Hikida, Kazuhiro Yagishita, “Ultrasonic cavitation in organic solvents and its interfacial region”, 6th Meeting of the Asia-Oceania Sonochemical Society, Invited Talk 7.
- (2) Akihiko Terada, Ben Nanzai, “Elucidation of the cavity interface region by sonochemical degradation of solubilized micelles”, 6th Meeting of the Asia-Oceania Sonochemical Society, P14.
- (3) Masaki Unno, Kengo Honda, Susumu Nii, Rira Kumasaki, Ben Nanzai, “Interaction of surfactant molecules with ultrasonic cavitation”, 6th Meeting of the Asia-Oceania Sonochemical Society, P15.
- (4) Shunta Morishima, Kazuhiro Yagishita, Ben Nanzai, “Changes in sonoluminescence intensity with ultrasonic irradiation in organic solvents”, 6th Meeting of the Asia-Oceania Sonochemical Society, P17.

ほか 4 件

# 機能性高分子を用いたバイオマテリアルの開発

小土橋 陽平 静岡理工科大学 理工学部 物質生命科学科 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、48兆円を超える我が国の医療費を削減し、quality of life を高めることが期待される。機能性高分子は構成するモノマーの特性のみならず、その構造(直鎖, 分岐, 環状, ゲルなど)により物理化学的な性質が変化する。これらの性質は自己集合や自己組織化の引き金となり、ナノスケールで構造制御された材料をボトムアップ式にて構築することができる。近年では精密重合やクリックケミストリーの台頭により、理論上の機能性高分子を具現化することが可能になってきた。我々は新規な機能性高分子を、特にバイオマテリアルとして開発し、医療現場での応用を目指す。本年度の研究成果を以下にまとめる。

## 2. 研究トピックス

### (1) ナノ柱のランダムな凝集が抗菌性を強化することを発見 (原著論文 3)

抗生物質の頻繁な使用による薬剤耐性 (AMR) を持つ菌の出現が世界中で深刻な問題となっている。従来の抗生物質の必要量を減らすことができる代替品の開発は、薬剤耐性菌を克服する為の重要な要素である。抗生物質の代替品のひとつとして、ナノ柱構造による細菌細胞の伸張や物理的な破壊が注目されている。しかしながら、ナノ柱のアスペクト比や幅、表面性質、硬さ、乾燥過程など、依然としてナノ柱構造の抗菌活性を高める要因については理解が不十分であった。著者らは、アスペクト比が大きな柔らかいナノ柱ハイドロゲルが、水の蒸発を引き金にして、不均一でよりランダム性が高い凝集を構築し、見かけ上様々な大きさを有していることを偶然に発見した。本研究では、乾燥を引き金とするナノ柱ハイドロゲルのよりランダム性が高い凝集が、細菌細胞の形状を大きく歪め、グラム陰性菌およびグラム陽性菌に対する抗菌性を高めることを明らかにした。黄色ブドウ球菌の場合、平坦なハイドロゲルと比較して、ランダム性が高い凝集を持つナノ柱ハイドロゲルに捕捉された細菌細胞の真円度 (Circularity) は約 2.7 倍歪み、細菌生存率は約 50%にまで減少した。これらの発見は、ナノ柱の抗菌活性の要因として新しく「ランダム性」を提案する。

### (2) 倒した細菌細胞の剥離を実現するナノ柱ハイドロゲルの開発 (原著論文 1)

皮膚は人体の中で最大の臓器であり、外傷や外科手術、広範囲の熱傷などによって引き起こされる創傷は細菌感染の原因となり、世界共通の公衆衛生上における大きな懸念事項である。また、細菌感染に対する抗生物質の過剰な使用は、細菌の抗生物質に対する感受性を著しく低下させ、AMR を持つ細菌の出現につながる。創傷部位を創傷被覆材 (ドレッシング材) で覆うことは、患部の保護や滲出液の吸収、炎症過程の短縮、治癒の促進の為に推奨されている。しかしながら、既存の創傷被覆材の多くは抗菌性を有していない。また、銀などの金属 (または金属イオン) を組み込んだ抗菌性創傷被覆材は、金属アレルギーや環境中への金属の流出が懸念される。著者らはこれまでに、セミの翅のナノ構造を模倣したナノ柱ハイドロゲルを開発し、その特徴的な抗菌効果を報告してきた。一方で、ナノ柱材料の共通の課題として、倒した細菌のナノ柱からの剥離が挙げられる。倒された細菌やその残骸はナノ構造に容

易に蓄積し、抗菌性を著しく低下させる。この課題を解決する為、本研究では、ナノ柱ハイドロゲルの表面に、温度応答性の高分子を修飾した。修飾した高分子は、温度や塩濃度により親水的な性質と疎水的な性質を可逆的に変化させることができる。細菌は親水的な表面には吸着しにくく、疎水的な表面には吸着しやすいことが知られている。体温付近の塩化ナトリウム水溶液中にて、ナノ柱ハイドロゲルは疎水的な性質に傾き、抗菌性を発揮した。条件により、大腸菌への抗菌効率は約90%に達した。冷水(4°C)の条件では、ナノ柱ハイドロゲルは親水的な性質に傾き、吸着した細菌が剥離した。今後は、創傷被覆材や医療機器の被覆材などへの実用化を目指す。

**3. 謝辞** 研究の一部は、文部科学省 科学研究費助成事業 (23K11817, 25K02723, 25K11880, 24K09058) により実施された。

**4. 利用機器** 核磁気共鳴装置, ゼータ電位・粒径・分子量測定システム, 紫外可視吸光度計, 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, 蛍光顕微鏡, 細胞実験室, 細菌実験室

## 5. 令和7年度研究業績

(原著論文) \*Corresponding Author

(1) R. Ikeda, Y. Kotsuchibashi\*: Temperature- and Salt-Concentration-Triggered Antibacterial Activity of Nanopillar Hydrogels and Their Bacterial Detachment. *ACS Appl. Nano Mater.*, ASAP.

(2) S. Jahan, A. M. Bhayo, H. Uchida, R. Ikeda, D. Combata, N. Nazeer, Y. Kotsuchibashi, M. Ahmed\*: Peptide-Functionalized Nanopillared Surfaces with Tunable Antimicrobial and Immunomodulatory Properties. *ACS Omega* **2025**, *10*, 56680-56691.

(3) H. Uchida, A. Saito, Y. Kotsuchibashi\*: Drying-Triggered Random Aggregation of Nanopillar Hydrogels with Strong Shape Distortion of Trapped Bacterial Cells. *ACS Appl. Nano Mater.* **2025**, *8*, 15246-15254.

(4) D. Osada, Y. Kotsuchibashi\*, K. Nimura, Y. Yamagishi, T. Kamada\*: Developing environmentally friendly fishing nets by integrating halogenated marine terpene with hydrogel polymers. *Polymer Chemistry* **2025**, *16*, 2428-2435.

(書籍)

(1) 小土橋陽平: 自己消毒型医療機器の為の抗菌性ポリビニルアルコール系被覆材の開発, バイオマテリアル -生体材料-, 2025年, 43巻, 2号

(学会発表)

(1) 小土橋陽平, 内田遥樹, 池田壘: アスペクト比の異なるナノ柱ハイドロゲルによる細菌の捕捉について, 第74回高分子学会年次大会 (2025年5月, オンライン)

(2) 小土橋陽平: アスペクト比の異なるナノ柱ハイドロゲルによる細菌の捕捉と抗菌性について, 第74回高分子討論会 (2025年9月, 関西大学, 大阪)

(3) 池田壘, 小土橋陽平: 抗菌性ナノ柱ハイドロゲルの開発とバイオセンサー型創傷被覆材としての応用, 第34回ポリマー材料フォーラム (2025年12月, ウィンクあいち, 愛知)

など計 21 件

## 植物葉抽出液に含まれる抗糖化・抗酸化作用成分の探索

高部 稚子 静岡理科大学 理工学部 物質生命科学科 教授

### 1. 概要

グルコースやフルクトースなどの還元糖は生命活動において必要不可欠な栄養素である一方、過剰な糖はタンパク質と非酵素的に反応する糖化反応を介し、様々な終末糖化産物 (Advanced Glycation End Products, AGEs) を産生する。生体に蓄積した AGEs はタンパク質の機能不全や炎症を引き起こし生体に様々な障害を与える。AGEs が生体に与える悪影響は『糖化ストレス』と呼ばれ、近年、糖尿病関連疾患、骨関節症、アルツハイマー病、がんなど様々な疾病の危険因子であることが明らかになってきた。このような糖化ストレスを介した疾病の発症予防には、AGEs の産生を抑制する作用 (抗糖化作用) を有する食物の摂取が有効であることが報告されている。また、糖化反応の初期に酸化反応がかかわるため、抗酸化作用を有する成分も重要と考えられる。当研究室では、静岡県の農業生産物の可食部のみならず廃棄される非可食部にも着目し、機能性を有する成分の探索や培養細胞に糖化ストレスが与える影響のメカニズムの解明を目指し検証を行っている。

### 2. 「植物葉抽出液に含まれる抗糖化・抗酸化作用成分の探索」

静岡県で盛んに栽培されている果物 2 種 (メロン及びイチゴ) の非可食部である葉を試料とした。①イチゴ葉: 乾燥粉末 2 g を超純水 40 mL と混合し、80°C・75 分間加温、②メロン葉: 乾燥粉末 2 g を 70% EtOH 40 mL と混合し、49°C・4 時間加温することで成分を抽出した。抽出液は濾紙による濾過を行った後に、一部を蒸発乾固させることで固形分濃度を算出した。UV 検出器付き高速液体クロマトグラフィー (HPLC-UV) での検出に先立ち、抽出液の UV/VIS スペクトルの測定を行い、検出波長を①イチゴ葉: 270 nm、②メロン葉: 320 nm に決定した。各 10 mg/mL 抽出液を分取カラム (YMC-Pack ODS-AQ 150×10.0 mmI.D) に供し、得られたピークを分離し、遠心エバポレーターで乾固後、再溶解して抗糖化・抗酸化作用を検証した。抗糖化作用の検証は血中タンパク質の 50%以上を占める血清アルブミンとグルコースを混合し 60°Cで 40 時間加温することにより生じた AGEs が有する蛍光 (励起波長 370 nm/検出波長 440 nm) 強度を用いた。この系に試料溶液を添加することで試料の糖化ストレス抑制効果を検証した。抗酸化作用の検証は、安定なラジカルである 1,1-Diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH) の消去能を、DPPH ラジカル特有の吸光波長である 520 nm の吸光度を測定することで算出した。その結果、イチゴ葉は 3 つ、メロン葉は 1 つの単離ピークが抗糖化作用及び抗酸化作用双方を有することが示された。これらの単離ピークについて、核磁気共鳴装置 (NMR) を用いた構造解析を行った。イチゴ葉抽出液中の有効成分のうち 2 つについては部分構造を推定するに足るスペクトルが得られなかった一方、1 つについては <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H COSY および TOCSY NMR の結果より、*m*-カップリングを示す水素、1,2,4-三置換ベンゼンの存在が示唆された。メロン葉抽出液中の有効成分は、芳香族化合物と糖、ジェミナルカップリングを含む部分構造の存在が示唆された。以上、分子構造に関する重要な知見が得られた。

### 3. 謝辞

研究の遂行にあたり、本学先端機器分析センターの先生方にご協力をいただいたことに感謝いたします。

### 4. 利用機器

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

### 5. 令和7年度研究業績

#### (原著論文)

なし

#### (学会発表)

- (1) 小杉美月、野田裕生、八木雅之、米井嘉一、高部稚子「糖化ストレスが insulin 合成に与える影響およびフラボノイド X の効果」第 31 回糖化ストレス研究会
- (2) 小松龍遊雅、高津佑太、高部稚子「AGEs 誘導性 miRNA 発現に関わる転写因子の探索」第 26 回静岡ライフサイエンスシンポジウム
- (3) 鈴木心、高部稚子「AGEs による CREB リン酸化抑制が MitF-E 発現に与える影響」第 26 回静岡ライフサイエンスシンポジウム
- (4) 深澤一花、吉田実咲、高津佑太、小松龍遊雅、高部稚子「AGEs 誘導性 miRNA と破骨細胞分化必須転写因子発現との関係性に関する研究」第 26 回静岡ライフサイエンスシンポジウム

## イヌガヤの新芽に含まれる抗菌活性物質の探索

鎌田 昂 静岡理工科大学 理工学部 物質生命科学科 准教授

## 1. 概要

イヌガヤは、イチイ科イヌガヤ属の常緑針葉樹であり、朝鮮半島や中国大陸をはじめとしたアジア東部に分布している。国内では岩手県から鹿児島県屋久島まで広く生育する。一般に、新芽には独特の苦味があるが食経験はある。渡辺らは、イヌガヤを含む食経験がある植物由来のエタノール抽出物 100 種以上を用いて抗菌活性スクリーニングを実施した。その際、本種の抽出物がもっとも顕著な活性を示した<sup>文献1</sup>。この活性は、過去に同種から見つかった ferruginol (2) とその類縁体であるジテルペン類に因るものではないかと推測されたものの、活性本体の特定には至らなかった。そこで、本研究では北信越地方で採集したイヌガヤの新芽に含まれる抗菌活性物質の探索を行った。

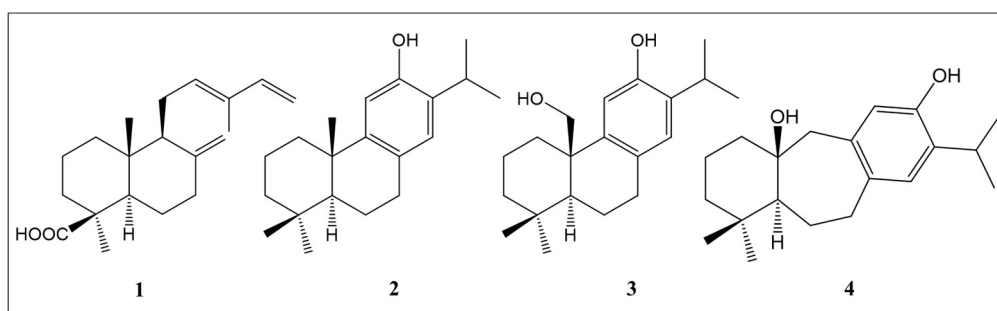
## 2. 実験手法

京大大学生態学研究センターの協力により、石川県白山市および長野県栄村でサンプルの採集を行った。サンプルをエタノールで抽出し、酢酸エチルと水で二層分配することで脂溶性抽出物を得た。二次代謝産物の特定を行うため、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで分画を行った後、PTLC により単離を進めた。取得した 4 種の化合物の構造は NMR を用いて決定した。抗菌活性試験では、大腸菌株 *Escherichia coli* NBRC 102203 および枯草菌株 *Bacillus subtilis* NBRC 13719 を用いた。化合物 1-4 をそれぞれ 25 µg/disc と 50 µg/disc になるように調製し、20 µL の DMSO に溶解させた。標準寒天培地に 100 µL の菌を滴下し、コンラージ棒で均一になるよう塗布した。化合物を染み込ませたペーパーディスクを設置し、30 °C で 24 時間培養した。そして、阻止円直径を測定した。

## 3. 結果・考察

石川県産のサンプルからラブダン型ジテルペンである *trans*-communic acid (1) を単離した。面白いことに、1 は長野県産のサンプルには含まれていなかった。一方、長野県産のサンプルからはアビエタン型ジテルペンである ferruginol (2) と pisiferol (3) およびアビエタン型ジテルペンから生合成されるアベオアビエタン型ジテルペンの pisiferanol (4) を見出した。これまで 2-4 は、ヒノキ属の植物から多く見つかった。化合物 2-4 はいずれも抗菌活性が報告されており、中でも 2 はグラム陽性菌に対して顕著な静菌性の抗菌作用を示すことが分かっていた<sup>文献2</sup>。本研究においても、大腸菌と枯草菌に対する抗菌活性を評価したところ、化合物 2 および 3 がグラム陽性菌である枯草菌に対して中程度の活性を示した。つまりイヌガヤの新芽エキスのも

つ抗菌活性は、アビエタン型の炭素骨格とフェノール性のヒドロキシ基に因るものと考えられた。



文献1 : Watanabe, K. and Fukano, T., *Nippon Shokuhin Kagaku Kogaku Kaishi*, 56, 533 (2009).

文献2 : Politi, M. *et al.*, *Planta Med.*, 69, 468 (2003).

#### 4. 謝辞

本研究は「科研費基盤研究 B (23K27254)」の支援を受けて実施した。主体的に実験に取り組んでくれた松永貴有来氏 (学部4年生) に感謝する。

#### 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・示差走査熱量計

#### 6. 令和7年度研究業績

(原著論文) \* : 論文責任者

- (1) Miwa, T., Tsuruta, T., Nozue, C., Nakagawa, R., Fukada, R., Nishikawa, K., Morimoto, Y., Kumagai, M., Nakamura, R., Hamada, T., Yamagishi, Y., **Kamada, T.\*** Enshuol epoxide, an unusual squalene-derived bromotriterpene from *Laurencia omaezakiana* and its biological evaluation. *Tetrahedron* 181, 134686, 2025.
- (2) Osada, D., Kotsuchibashi, Y., Nimura, K., Yamagishi, Y., **Kamada, T.\*** Developing environmentally friendly fishing nets by integrating halogenated marine terpene with hydrogel polymers. *Polymer Chemistry* 16, 2428-2435, 2025.
- (3) Fukada, R., Nishikawa, K., Nagasaka, M., Kirihara, M., Takizawa, S., Morimoto, Y., Nimura, K., Kikuchi, N., Yamagishi, Y., Ishii, T., **Kamada, T.\*** Chemical structure and antifouling activity of yoshioaplysins A–C isolated from red alga genus *Laurencia*. *Fitoterapia* 185, 106683, 2025.
- (4) Tsuruta, T., Nishikawa, K., Yoshino, Y., Osada, D., Miwa, T., Nimura, K., **Kamada, T.**, Morimoto, Y. Asymmetric total synthesis of isolinearol using low-valence titanium and evaluation of its inhibitory activity against mussel byssal thread formation. *Organic Letters* 27, 3489-3494, 2025. (表紙選出)
- (5) Nakagawa, R., Miwa, T., Miyaji, T., Nakamura, R., Nimura, K., Fukada, R., Ishii, T., Hamada, T., **Kamada, T.\*** Lemnalol acetate, ylangene-type sesquiterpenoid isolated as natural product from the soft coral genus *Lemnalia* collected in Okinawa. *Galaxea, Journal of the Coral Reef Studies* 27, 96-102, 2025.

(学会発表)

- (1) 深田峻介・中川諒真・横島昂汰・市川恵介・稲福征志・熊谷百慶・山城秀之・**鎌田昂**・石井貴広 沖縄県に棲息するジャノメアメフラシのアレロケミカル～新規二次代謝産物とその利用法の探索～ 日本サンゴ礁学会第28回大会、沖縄、2025年11月30日。
- (2) 中川諒真・三輪龍英・宮地竜郎・中村龍之介・濱田季之・二村和視・深田峻介・石井貴広・**鎌田昂** 沖縄県産ソフトコーラル由来の抗ATL活性物質 日本サンゴ礁学会第28回大会、沖縄、2025年11月30日。
- (3) 五十嵐拓人・佐藤光将・川野仁・宮地竜郎・浅川義範・**鎌田昂** 兵庫県産の苔類から得られたテルペン類の構造と生物活性 第69回香料・テルペンおよび精油化学に関する討論会、徳島、2025年11月3日。
- (4) 市川恵介・松永貴有来・半谷吾郎・照屋悠介・石井貴広・**鎌田昂** ニホンザルが食する屋久島産植物を対象とした日焼け止めシーズの探索 第69回香料・テルペンおよび精油化学に関する討論会、徳島、2025年11月3日。

- (5) 塩入舞倅・中川諒真・鈴木涼也・二村和視・深田峻介・谷和樹・石井貴広・**鎌田昂** 与論島産ウミアザミ属軟サンゴ由来の新規カジネン型セスキテルペン 第69回香料・テルペンおよび精油化学に関する討論会、徳島、2025年11月3日.
- (6) 松永貴有来・市川恵介・半谷吾郎・石井貴広・**鎌田昂** 紫外線吸収剤の現代史と環境にやさしい紫外線吸収物質の探索 日本薬史学会2025年会、静岡、2025年10月4日.
- (7) 深田峻介・西川慶祐・二村和視・滝澤忍・桐原正之・森本善樹・山岸幸正・菊地則雄・**鎌田昂**・石井貴広 紅藻ソゾ由来の新規含臭素ジテルペンの防汚活性とエナンチオ発散現象 第67回天然有機化合物討論会、仙台、2025年9月9日.

## In-situ 合成による QD パターニングとコアシェル界面組成分析

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 (QDs) は、量子サイズ効果により光学ギャップを任意に制御できることから、ディスプレイ用の蛍光体に応用されている。本研究では、次世代ディスプレイに向けた in-situ 合成を用いた QD のパターニング法の開発とワンバッチ法におけるコアシェル界面での組成分布解析を行った。

### 2. 「In-situ 合成による QD パターニング」

電子線描画装置を用いて Si 基板上に作製したポリビニルピロリドン (PVP) マイクロパターン (線幅 10  $\mu\text{m}$ ) を Se 溶液、Cd 溶液へ順に浸漬することで CdSe QDs を in-situ 合成した。図 1 の蛍光顕微鏡像に示すようにパターンのみからの発光が観察され、QDs を任意の箇所に選択的に形成できることを実証した。また、反応温度を変え粒子サイズを制御し、発光波長を調整することにも成功した。



図 1. In-situ 合成により形成した CdSe QDs のマイクロパターンの蛍光顕微鏡像

### 3. 「ワンバッチ法におけるコアシェル量子ドットの界面組成分析」

コア形成後に連続的にシェルを成長させ、一度のプロセスでコアシェル QDs を合成するワンバッチ法において、コア/シェル界面での組成分布を解明するため、ICP による元素分析を行った。表 1 に示すように反応時間の増加とともに S の元素比が増加した。TEM より決定した平均粒子サイズと合わせて解析することで、半径 1.75~2.65 nm の領域で傾斜した組成領域が存在し、2.65 nm 以上では CdS の成長が支配的となることを明らかとした。

表1 TEMで実測した平均粒径とICPで決定した元素比

時間	平均粒径/nm	ICPより決定した元素比		
		Cd	Se	S
15s	1.75	1	0.91	0.09
1min	2.30	1	0.62	0.38
2min	2.65	1	0.54	0.46
5min	2.92	1	0.30	0.70
10min	3.12	1	0.24	0.76
60min	4.83	1	0.09	0.91

### 4. 謝辞

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

### 5. 利用機器

蛍光顕微鏡、XRD、SEM、ICP、FT-IR

### 6. 令和7年度研究業績

(原著論文)

- (1) R. Atarashi, S. Otsuka, K. Okamoto, S. Tsukuda, "In situ synthesis of CdSe quantum dots in polymer gels and their optical properties" *Jpn. J. Appl. Phys.* **64**, 042002 (2025).

(学会発表)

- (1) S. Tsukuda, S. Otsuka, R. Atarashi, K. Okamoto, Direct formation of CdSe quantum dots in 2-D poly(vinylpyrrolidone) patterns, 38th International Microprocesses and Nanotechnology Conference.
- (2) 佃 諭志 「巨大シェルコアシェル量子ドットの合成とその光学特性」第 399 回蛍光体同学会講演会 (2025)
- (3) 大塚 聖也、佃 諭志 「繊維上での CdSe 量子ドットのその場合成と光学特性」日本セラミックス協会 2026 年年会

## 有機半導体材料における電荷キャリア・励起子素過程の解明

脇川 祐介 静岡理工科大学 理工学部 物質生命科学科 准教授

### 1. 概要

有機半導体はプラスチックの一種であり、軽量かつ柔軟な電子デバイス用材料として注目されている。有機半導体を用いた電子デバイスの例として、有機薄膜太陽電池や有機 EL が挙げられる。これらのデバイスにおいては、励起子やその対状態、電荷キャリアの前駆体である電子正孔対が生成され (図 1)、光エネルギーと電力を相互変換する過程で重要な役割を担う。したがって、高効率デバイスの開発には、電荷キャリアや励起子の生成・消失過程を明らかにすることが必要不可欠である。我々は、電荷キャリア再結合やシングレットフィッションなどの素過程の解明や量子センシング技術への応用を目的に、有機半導体材料やそのデバイスの光伝導・発光に対する磁場効果測定や電子スピン共鳴 (ESR) を駆使した研究を行っている。

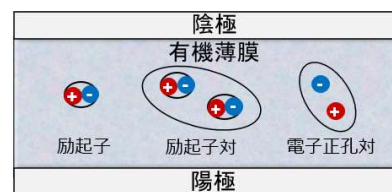


図1 有機半導体で形成される励起子やその対および電子正孔対

### 2. 「光検出磁気共鳴装置の構築と三重項励起子の検出」

量子センシングは磁場、温度、電場を高感度に計測する技術として注目されている。窒素原子を混入させたダイヤモンド中の NV センターにおける光検出磁気共鳴 (ODMR) 測定は、室温で計測可能な量子センシング技術である。ダイヤモンドと同様に炭素を骨格にした有機分子も量子センシングデバイス材料として期待される。そこで本研究では、周波数掃引型 ODMR 装置の構築と三重項励起子(T) の検出を行った。図 2 に、ルブレン非晶質膜で観測されたゼロ磁場 ODMR スペクトルを示す。蛍光減少を示す負の ODMR 信号が 171, 1481, 1652 MHz で観測された。観測された共鳴周波数は、ゼロ磁場分裂テンソルの主軸方向に量子化された T 副準位 ( $T_x$ ,  $T_y$ ,  $T_z$ ) のエネルギー差と一致しており、T の検出に成功したことを確認した。

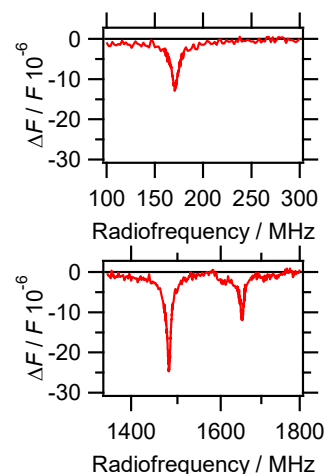


図2 ODMR スペクトル

### 3. 利用機器

SEM、PLQY、XRD、ESR

### 4. 令和7年度研究業績

(学会発表)

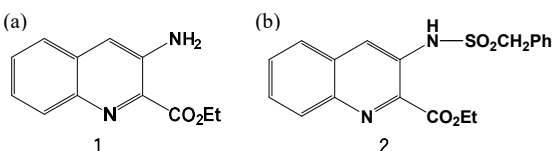
- (1) ◦脇川祐介, 生駒忠昭. "光検出磁気共鳴を用いたルブレン非晶質膜の光励起三重項状態の検出", 第28回 ESR フォーラム研究会.
- (2) ◦脇川祐介, 可知一馬, 生駒忠昭. "ルブレン直方晶の一重項開裂ダイナミクス に対する結晶サイズ効果", 第64回電子スピンサイエンス学会年会.

# アミノ基に置換基を導入した3-アミノ-2-キノリンカルボン酸エチルの構造と発光挙動

氏名 小泉 武昭 静岡理科大学 総合技術研究所 研究員

## 1. 概要

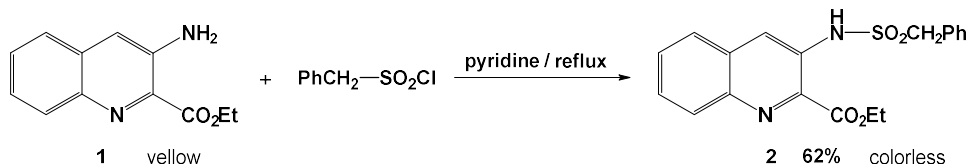
キノリン誘導体は種々の機能性有機材料として用いられている重要な化合物である。発光材料としては、電子供与性基と電子求引性基を併せ持つ push-pull 型キノリン誘導体の発光特性などが報告されており、その有用性について研究が行われている。我々は、3-位に電子供与性のアミノ基、2-位に電子求引性のエトキシカルボニル基を有するキノリン誘導体 **1** (Scheme 1(a)) が溶液・固体状態でも強い発光を示すことを明らかにした。**1** の発光特性は、置換基が push-pull 型であることに基づくものと推察される。このような観点から、**1** の誘導体の分子構造と分光学的性質について研究を行っている。最近、我々は **1** のアミノ基にベンジルスルホニル基を導入した誘導体 **2** (Scheme 1(b)) が、固体で発光を示し、溶液では消光する凝集誘起発光 (Aggregation Induced Emission, AIE) 特性を持つことを見出した。本研究では、**2** の AIE 特性発現の詳細を明らかにするため、**1** のアミノ基に種々の置換基を導入した誘導体を合成し、その分子構造と分光学的性質について検討した。



Scheme 1. Molecular structures of (a) **1** and (b) **2**.

## 2. 2の分子構造

キノリン誘導体 **2** は、**1** とベンジルスルホニルクロリドをピリジン中で反応させることにより、収率 62% で得た (Scheme 2)。生成した無色固体を  $\text{CHCl}_3$ -ペンタンから再結晶することで良好な単結晶が得られたため、X線結晶構造解析を行った。



Scheme 2. Synthesis of **2**.

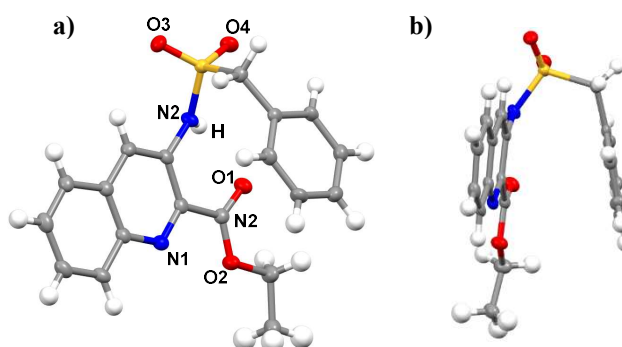


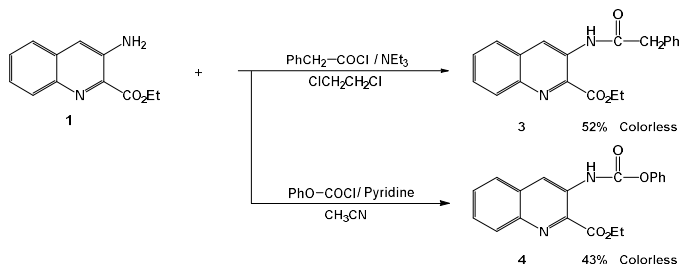
Figure 1. a) Molecular structure of **2**. b) Side view.

Figure 1 に **2** の分子構造を示す。アミノ基に結合したベンジルスルホニル基上のベンゼン環が、エステル基のカルボニル部分と分子内相互作用を形成した折れ曲がり構造を有していることが明らかになった。キノリン骨格とベンゼン環の間の二面角は  $17.9^\circ$  であり、ほぼ平行になっている。ベンゼン環の中心とカルボニル酸素との距離は  $3.365 \text{ \AA}$  であり、強い相互作用が形成されていると考えられる。この

分子内相互作用により、分子間でのキノリン-キノリン相互作用が形成されにくくなるため、強い発光 ( $\lambda_{\text{EM}} = 487 \text{ nm}$ ,  $\Phi = 14.3\%$ ) が現れたと考えられる。一方、溶液中では分子内および分子間相互作用が弱まり、分子運動の自由度が上昇するため、消光が起こる ( $\Phi = 1.7\%$ ) ものと理解できる。

### 3. 2の類縁体の構造と発光挙動

2つの芳香環が鎖状ユニット、特に3原子鎖により連結されている場合、しばしば折れ曲がり構造による分子内  $\pi$ - $\pi$  相互作用を形成することが知られている。そこで、**2**と同様に2つの芳香環を3原子鎖で連結した構造をもつ**3**および**4**を合成し、その分光学的性質および分子構造について検討した。**3**および**4**はScheme 3に示す方法で合成した。



Scheme 3. Synthetic route of **3** and **4**.

**1**, **3**および**4**の発光スペクトルをFigure 2に

示す。**3**および**4**は固体状態 (Figure 2(a)) およびエタノール中 (Figure 2(b)) とともに**1**よりもやや弱い発光を示し、それらの極大発光波長 ( $\lambda_{EM}$ ) は、**3**・**4**ともに**1**よりも短波長側にシフトして観測された。

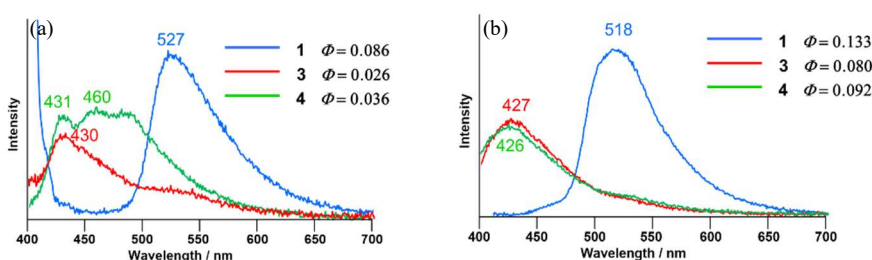


Figure 2. PL spectra of **1**, **3** and **4**. (a) Solid state, (b) In EtOH.

**3**および**4**のX線結晶構造解析の結果をFigure 3に示す。N-Hプロトンとエステル基のカルボニル酸素との間で分子内水素結合が形成されており、且つアミド/ウレタン基のカルボニル炭素が  $sp^2$  であることから、**2**で見られた折れ曲がり構造をとれず、分子内相互作用を形成できないためにAIE特性を示さなかったものと考えられる。

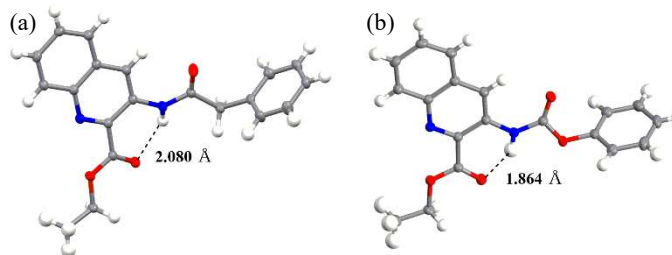


Figure 3. Molecular structures of (a) **3** and (b) **4** in 30% ellipsoidal model.

### 4. 謝辞

本研究の一部は科学研究費基盤研究 C (課題番号: 21K05097 および 25K08729) 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筑波大学数理解物質系 神原貴樹教授・桑原純平准教授、および UV-vis スペクトルを測定してくれた先端機器分析センター 菅澤直裕職員に感謝申し上げます。

### 5. 利用機器

NMR, UV-vis, PLQY

### 6. 令和7年度研究業績

(学会発表)

- (1) 小泉 武昭・菅澤 直裕・桑原 純平・神原 貴樹、“アミノ基に置換基を導入した3-アミノキノリン-2-カルボン酸エチルの構造・発光挙動と錯体形成”、第56回中部化学関係学協会連合討論会 (2025年11月)。
- (2) 小泉武昭・桑原純平・神原貴樹・田中晃二、“電子求引性置換基を含む Ru-pbn 錯体の合成と電気化学的性質”、錯体化学会第75回討論会 (2025年9月)。

## 2. 修士論文研究報告

1. マイクロ波照射による BDF の合成と応用  
 システム工学専攻 ウォン ヨンハン  
 指導教員 十朱 寧
2. フルオロシクロプロパン類の選択的合成とその応用  
 材料科学専攻 臼井 美結  
 指導教員 桐原 正之
3. 有用化合物効率的合成のための新規合成反応の開発  
 材料科学専攻 酒井 歩武  
 指導教員 桐原 正之
4. けい酸ナトリウム/セメントによる有機溶媒の固化と分析  
 材料科学専攻 後藤 祥太  
 指導教員 山崎 誠志
5. CdS 導入フォージャサイトの調整と光照射下での CO<sub>2</sub> 吸着挙動  
 材料科学専攻 堀川 裕輝  
 指導教員 山崎 誠志
6. 環境応答性ナノ柱ハイドロゲルによる細菌細胞の物理的な破壊と細菌の剥離  
 材料科学専攻 池田 墨  
 指導教員 小土橋 陽平
7. 多種の相互作用を有する高強度ハイドロゲルの開発  
 材料科学専攻 井上 朝陽  
 指導教員 小土橋 陽平
8. 等角多角型のマイクロプラスチックの開発と環境への流出  
 材料科学専攻 澤柳 大悟  
 指導教員 小土橋 陽平

9. ジオール基を持つ高分子材料による動的な共有結合を介したベンゾオキサボロール系薬剤の内包

材料科学専攻 千葉 遼  
指導教員 小土橋 陽平

10. 軟体動物アメフラシの化学生態学研究

材料科学専攻 中川 諒真  
指導教員 鎌田 昂

11. 紅藻ソゾを対象とした新規含ハロゲン二次代謝産物の探索

材料科学専攻 三輪 龍英  
指導教員 鎌田 昂

## マイクロ波照射による BDF の合成と応用

### Synthesis of Biodiesel Fuel (BDF) Based on Microwave Radiation and Its Application

ウォン ヨンハン \*

YongHang WONG

#### 1. 緒言

BDF とは、再生可能な資源から作られる環境に優しい燃料であり、従来の化石燃料に比べ、二酸化炭素の排出を抑え、持続可能なエネルギー供給に貢献する。BDF 合成反応は植物油とメタノールに触媒である水酸化ナトリウムを一定の混合比で混合させ、加熱、攪拌を通じて BDF を合成することができる。しかし、この方法では、反応が遅く、エネルギー効率も低いことが課題になった。そこで、本研究ではマイクロ波加熱における「誘電加熱」という現象を利用して、物体内部から均一に加熱し、短時間で、高い合成率の BDF を得ることを目的とする。

これまでに廃食用油 (WCO) を用いたマイクロ波合成の基礎検討をしてきた。しかし、実用化に向けた量産技術の確立や、食料との競合を回避するための油種の選択が課題として挙げられる。そこで本研究では、廃食用油 (WCO) および昆虫由来のミズアブ油 (BSFO) を原料とし、10 分以内に反応率 95%以上を達成する合成条件を確立すること、およびフロー型マイクロ波合成装置による効率的な量産プロセスを構築することを目的とする。研究では、WCO と BSFO をマイクロ波バッチ式合成実験、連続式マイクロ波合成装置による連続合成実験、そして、合成 BDF の粘度および燃焼実験を行った。

#### 2. 合成原理

BDF の合成の化学反応式を図 1 に示す

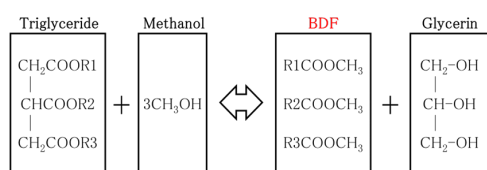


図 1. BDF 合成の化学反応式

バイオディーゼル燃料(BDF)は、触媒の条件で油脂 (トリグリセリド) とエタノールやメタノールなどの低級アルコールとの化学反応によって生成される。この化学反応は、エステル交換反応 (transesterification) として知られている。本研究では、誘電加熱原理に基づき、マイクロ波を用いることで、エステル交換反応を施した<sup>1)</sup>。

#### 3. 合成実験

##### 3.1 廃食用油の前処理

BDF を合成する前に、廃食用油に含まれる異物、遊離脂肪酸や水分が反応を妨げるため、これらの遊離脂肪酸や水分を除去する前処理が必要である。廃食用油中の異物を除去

するために、廃食用油をフィルターペーパーで濾過する。水分を除去するために、油を 100°C~130°C に加熱し、15 分間保持することで、水分を蒸発させる。遊離脂肪酸 (FFA) を除去するために、中和処理を行う。

##### 3.2 合成実験

本実験では原料として廃食用油 (WCO) とアメリカミズアブ由来油脂 (BSFO) の 2 種類を使用した。BDF の合成率や品質に影響する条件は、主に「触媒の量、温度、加熱時間、メタノールの量」の四つである。短時間で高い合成率、最適な合成条件を得るために、この四つの条件を一つずつ変えながら実験を進める。具体的には油 4ml で触媒量を 0.02~0.1g、反応温度を 40~120°C、反応時間を 2~10 分、メタノールの量を 0.5-2ml の範囲で変化させた。そして、図 2 に示しているバッチ式マイクロ波合成装置 (Biotage Initiator+) を用いて BDF を合成する。さらに、図 3 に示しているフロー型マイクロ波合成装置 (MKG-H1C1B) で WCO を用いて量産化の合成実験を行う。実験は、油 600-650mL、メタノール 200mL、触媒 7g の混合原料を用い、単段階加熱 (60°C, 100°C : 各 10 分) および多段階加熱 (55°C5 分+100°C5 分, 60°C10 分+100°C10 分) の計 4 条件にて行った。

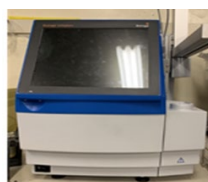


図 2. バッチ式マイクロ波合成装置

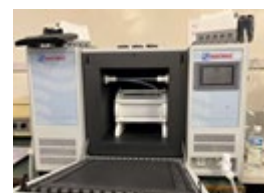


図 3. フロー型マイクロ波合成装置

##### 3.3 合成率測定

BDF の合成率は本学先端分析センターに GSCM (GCMS-QP2020) によって測定した。脂肪酸メチルエステル含有量 E (質量%) を式 (1) により算出する。

$$E = \frac{\sum A - A_{IS}}{A_{IS}} \times \frac{m_{IS}}{m} \times 100 \quad (1)$$

ここで  $\sum A$  はミリスチンメチル (C<sub>14:0</sub>) からネルボンサンメチル (C<sub>24:0</sub>) までの保持時間領域に現れる脂肪酸メチルエステルのピーク面積の総和、 $A_{IS}$  は内部標準のピーク面

\* 静岡理科大学 大学院理工学研究科 システム工学専攻

積, mは試料の採取量 (mg), mis は加えた内部標準の量 (mg) である。

#### 4. 燃焼実験

合成率が95%以上であるBDFを用いて、比重および粘度、排ガス濃度、熱効率の測定を行い、燃料特性を調査する。燃焼実験の概要図は図4に示す。

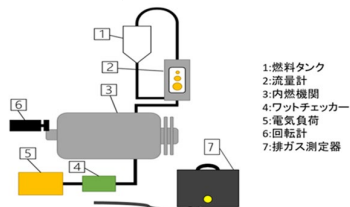


図 2. 燃焼実験の概要図

燃焼実験では、小型ディーゼル発電機(KDE2. 0E)を電気負荷に200W電球を4つ使用し171W, 343W, 428W, 515Wを時点での電流、電圧、燃料流量を計測する。計測で得たデータから式2を用いて熱効率を算出する。Nは熱効率(%), Peは出力(kW), Fは燃料消費量(g/h), Huは燃料の低位発熱量(kJ/kg)を表す。使用する燃料は軽油100%, 軽油+BDF20% (B20), 合成BDF100%である。それぞれを燃焼して排ガス濃度と熱効率を計測・評価する。

$$\eta = \left( \frac{3600 \times P_e}{F \times 10^{-3} \times H_u} \right) \times 100 \quad (2)$$

#### 5. 実験結果と考察

##### 5.1 合成実験の結果と考察

本研究では触媒の量、加熱温度、加熱時間、メタノールの量の4つの条件を変化させ、WCO及びBSFOの最適合成条件を検討した。本概要では代表的な結果として、図5にBSFO、図6はWCOにおける触媒量と合成率の関係を示す。実験の結果、BSFOにおいては触媒量0.07gの条件で最高合成率96.7%を達成した。なお、0.8~0.1gまで増量した範囲では、試料が固化し分析できない状態になった。一方、WCOにおいても同様に検討を行った結果、触媒量も0.07gにおいて95.6%という高い合成率が得られた。

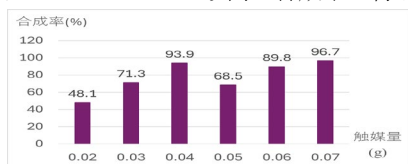


図 5. 触媒量による合成率への影響(BSFO)

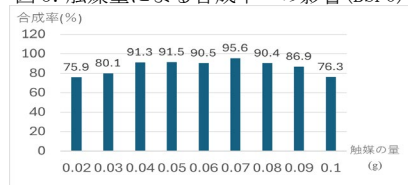


図 6. 触媒量による合成率への影響(WCO)

##### 5.2 フロー型マイクロ波装置による合成の結果と考察

図7は合成実験の結果を表している。フロー型マイクロ

加熱プロセスの最適化を行った。単段階加熱と多段階加熱を比較検討した結果、多段階加熱の導入により反応効率が向上した。最適な反応条件(第1段階:60°C/10分, 第2段階:100°C/10分)において、99.3%の合成率を達成した。さらにバッチ式合成と比べて生産量を1mlから400mlへと大幅に増大させ、フロー型装置による連続生産の有効性を実証した。

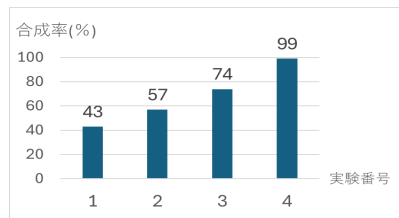


図 7. 量産化合成実験の結果

##### 5.3 粘度測定・燃焼実験の結果と考察

合成されたBDFの密度は880~890kg/m<sup>3</sup>であり、粘度のは常温(20°C)の時に、市販BDFは20mPas, BDF(WCO)は17mPas, BDF(BSFO)は23mPasであった。

熱効率および排ガス濃度の測定結果は図8~9にそれぞれ示す。図8では、負荷の増加を伴い、熱効率の上昇が確認された。合成BDF(WCO)の熱効率は12%に達し、軽油やB20のと比較してやや大きかったため、合成BDFの有効性が認められた。また、図9からは、合成BDF燃焼時のNOx排出量は他の燃料より高いことが分かった。合成BDFは酸素含有量が高いため燃焼速度が速くなり、局所的な高温が発生し、それによりNOxの排出量が増加したと考えられる。

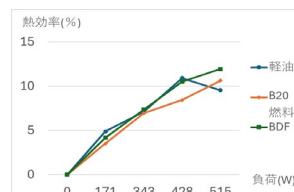


図 8. 熱効率評価

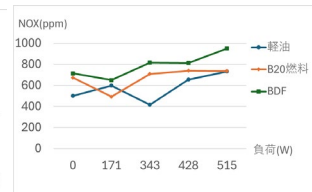


図 9. NOx濃度

#### 6. 結論

- 1) 合成実験で合成率90%を出せる条件を見つけることができた。それぞれ最適な条件はWCO:触媒0.07g, メタノール1.5ml, 加熱時間6分と加熱温度100°Cである。BSFO:触媒量0.07g, メタノール量1ml, 加熱時間10分, 温度100°Cであった。
- 2) 多段階加熱によるプロセス最適化を行った結果、最大で99.3%の合成率に達成し、従来のバッチ式合成と比較して、生産量を4mLから400mLへと100倍に増大させることに成功した。
- 3) BDF(WCO)は熱効率がB20と軽油より高く、また、Nox濃度が軽油やB20より高かった。

#### 参考文献

- 1) 久米山, マイクロ波によるBDF合成と応用, 静岡理工科大学修士論文(2023年度)

# フルオロシクロプロパン類の選択的合成とその応用

## Selective Synthesis of fluorocyclopropanes and their application

白井 美結  
Miyu USUI

### 1. はじめに

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

フルオロシクロプロピルアミン類は、小員環とフッ素原子をあわせもつ化合物である。この化合物は、医薬品のような機能性有機化合物の合成となりうるもので非常に興味深い<sup>3)</sup>。これらは、フッ素原子を基準として *cis*-アミン体と *trans*-アミン体の異性体が存在するが、既存の合成法では混合物が生成し、それぞれを分離していた。そこで今回、他の様々な官能基へと変換可能な酸素官能基をもつ、フルオロシクロプロピルアミン類の立体選択的合成を計画した。

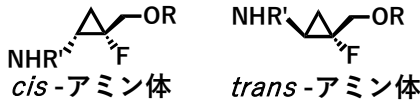


図1 *cis*-アミン体、*trans*-アミン体の構造

### 2-1. *cis*-アミン体の研究背景

当研究室の渡邊らは、アルキニルエステルに対して AgF による共役付加<sup>4)</sup>を行ったところ、*Z* 選択的にアルケニルエステルを得ることに成功した。さらに、これから抗うつ薬のトラニルシプロミンの含フッ素誘導体合成にも成功した<sup>5)</sup>。

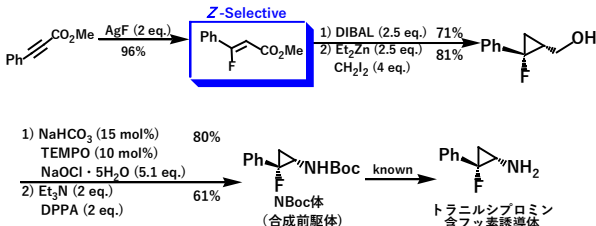


図2 トラニルシプロミン含フッ素誘導体の合成

さらに渡邊は、*cis* のフルオロシクロプロパンから酸素官能基をもつ *cis*-アミン体を合成しようと考え、無置換のフェニル基に対して Ru 酸化をして、酸素官能基 (カルボキシ基) へと変換しようとしたが、複雑な混合物が生じ、極めて低収率でしか目的物のカルボン酸を合成できなかった。

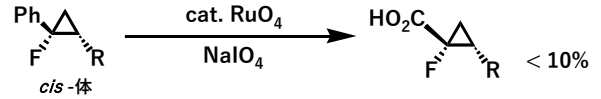


図3 フェニル基に対する Ru 酸化

そこで今回筆者は、フェニル基よりも電子豊富な置換基をもつ、4-メトキシフェニル基や、3,4-ジメトキシフェニル基をもつ基質であれば、Ru 酸化での反応性が高いため、目的のカルボン酸が収率良く得られると考え、検討を開始した。

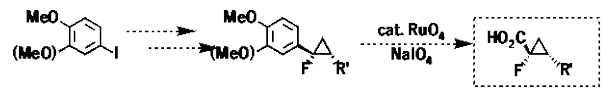


図4 *cis*-アミン体の合成計画

### 2-2. *cis*-アミン体の合成検討

菌頭カップリング反応を用いて、アルキニルエステルを合成した。次に AgF による共役付加を行い、高立体選択的に (*Z*)-エステル体へと変換することができた。その後、エステル体を還元したが、2つの基質とも生成したアリルアルコール体は非常に不安定であったため、シクロプロパン体を得ることができなかった。そこで、エステル体の直接シクロプロパン化も試みたが全く反応が進行しなかった。

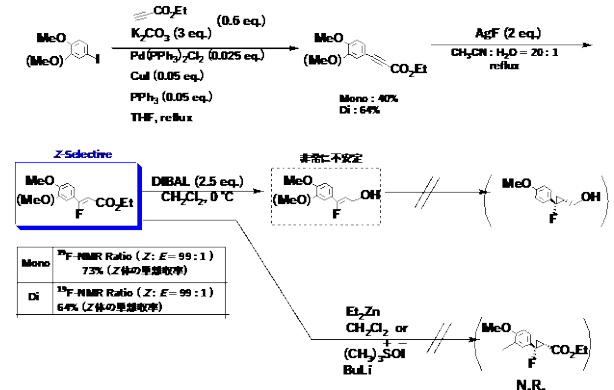


図5 *cis*-アミン体の合成結果

フッ素化が *Z* 選択的に進行したのは、フッ素のアニオンが共役付加して生じるアルケニルアニオンで、メトキシフェニル基 (および、ジメトキシフェニル基) とエステル基が立体反発を避けて反対側を向くためだと考えている。

\* 2025 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

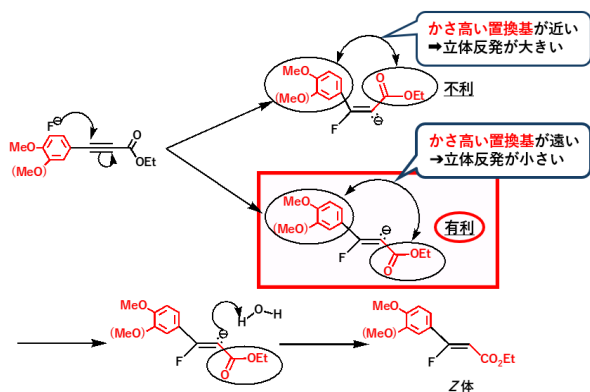


図6 Z 選択的の合成ができた理由

今回のアリルアルコール体が不安定な理由は、ベンゼン環上の *p* 位のメトキシ基からの電子の押し出しにより、脱フッ素化が起こり、分解してしまうからだと考えている。一方、還元する前は、電子求引基であるエステル基が芳香環からの電子供与効果を抑えているため、安定に存在することができる。

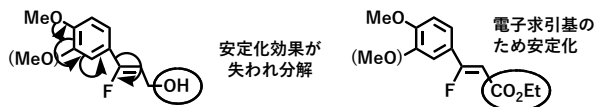


図7 アリルアルコール体が不安定な理由

今後は、最初から酸素官能基をもつ基質を原料として、立体選択的フッ素化を行うことで、*cis*-アミン体が合成できるのではないかと考えている。

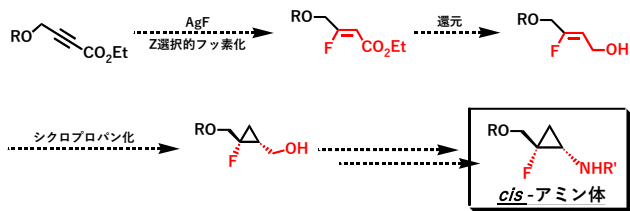


図8 *cis*-アミン体の今後の合成計画

### 3-1. *trans*-アミン体の合成計画

2-フルオロ-2,2-ホスホノ酢酸トリエチルとアルデヒド類の Horner-Wadsworth-Emmons 反応 (HWE)<sup>6)</sup> では、高立体選択的に *E* 体が得られるので、本反応を応用して *trans*-アミン体を合成することにした。アルデヒドとしては、Ru 酸化で容易にカルボキシ基へと変換できる、フラン環を有するフルフラールを用いることにした。

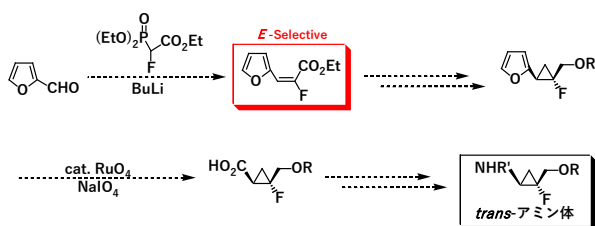


図9 *trans*-アミン体での合成計画

### 3-2. *trans*-アミン体の合成検討

フルフラールに対して Horner-Wadsworth-Emmons 反応 (HWE)<sup>6)</sup> を行うことで、立体選択的に (*E*)-エステル体へと変換できた。これに DIBAL 還元を行うことで、アリルアルコール体を 85%で得ることができた。次に、Simmons-Smith 反応で目的のシクロプロパン体とし、水酸基をベンズイル基で保護した。続いて、ルテニウム酸化による芳香族置換基のカルボキシ基への変換を行うことで目的のカルボン酸を 80%得ることができた。最後に塩入らが報告した diphenylphosphoryl azide (DPPA) を用いて Curtius 転位<sup>7)</sup>を行い、脱保護することで、目的の *trans*-アミン体を 58%の収率で合成することに成功した。

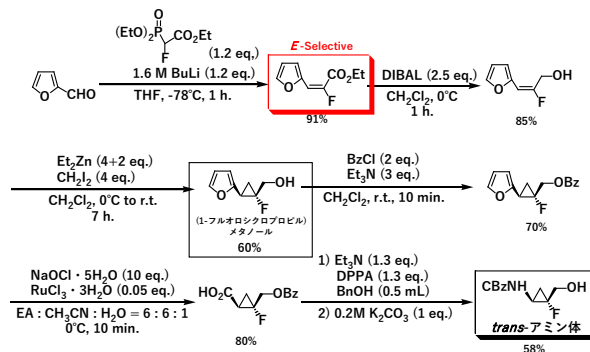


図10 *trans*-アミン体の合成検討

2-フルオロ-2-ホスホノ酢酸トリエチルとアルデヒドが高立体選択的に進行したのは、オキサホスフェタン中間体のかさ高いリン酸エステルとフラン環は離れた位置となり、電気陰性度の大きい酸素原子とフッ素原子も離れた位置で反応したためだと考えている。

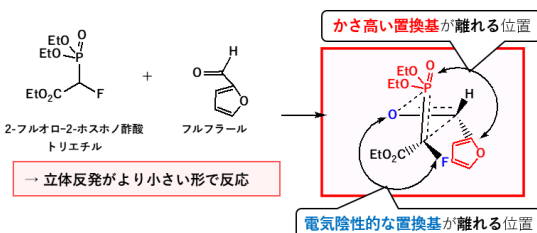


図11 *E* 選択的の合成ができた理由

### 文献

- 1) Z. Casar, *Synthesis*, **52** (2020) 1315.
- 2) S. A. L. Rousseaux et al., *Chem. Rev.*, **121** (2021) 3.
- 3) Y. Jian-ming et al., *J. Cent. South Univ.*, **7** (2000) 81.
- 4) H. Jiang et al., *Adv. Synth. Catal.*, **354** (2012) 2683.
- 5) 渡邊真衣 静岡理工科大学 理工学研究科 材料科学専攻 2023 年度 修士論文
- 6) T. Konno et al., *J. Fluor. Chem.*, **167** (2014) 110.
- 7) T. Shioiri et al., *Tetrahedron*, **30** (1974) 2151.

## 有用化合物効率的合成のための新規合成反応の開発\*

Development of Novel Reactions for the Efficient Synthesis of Functional Molecules

酒井 歩武†

Ayumu Sakai

### 1. 次亜塩素酸ナトリウム 5 水和物による 2-ピロリドンの合成反応

2-ピロリドン(**2a**)は 5 員環ラクタム構造を有する高沸点の高極性有機化合物であり、工業用溶媒や有機合成における中間体として極めて有用である。

2-ピロリドンの合成法の一つとして、L-プロリン(**1a**)からの脱炭酸反応があげられる。従来法としてヨードシルベンゼンを用いた合成法<sup>1)</sup>や NBS を用いた合成法<sup>2)</sup>などがあった。しかし、試薬が高価、反応時間が長い、環境に悪影響があるなどの欠点がある。私は次亜塩素酸ナトリウム・5 水和物( $\text{NaOCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )が比較的安価に入手可能であり、高い酸化力を持ち、廃棄物が環境調和型である特徴を持つことに着目し、これを用いて L-プロリンの酸化的脱炭酸反応についての検討を行った(図 1)。

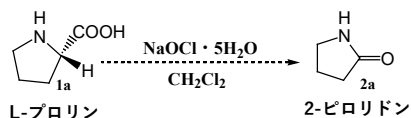


図 1  $\text{NaOCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  による酸化的脱炭酸反応

**1a** に対し、 $\text{NaOCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  を反応させると、**2a** は得られなかったが、窒素原子が塩素化されたもの(**2a'**)が得られた(図 2)。しかし、**2a'** は飽和亜硫酸水素ナトリウム水溶液などで還元すれば定量的に **2a** へ戻すことができたので、 $\text{NaOCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  を用いれば L-プロリンから効率よく **2a** を合成できることが分かった。また、反応機構を調べるために、窒素原子を Cbz 保護した基質やカルボキシ基をベンジルエステル化したもので  $\text{NaOCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  との反応を行った。その結果、N を保護した場合は脱炭酸反応が進行したが、ベンジルエステルでは起こらなかった。さらに、**2a** に対し  $\text{NaOCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  を反応させると **2a'** が得られることから、脱炭酸反応によって生成した **2a** がさらに  $\text{NaOCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  によって塩素化されたことも分かった。

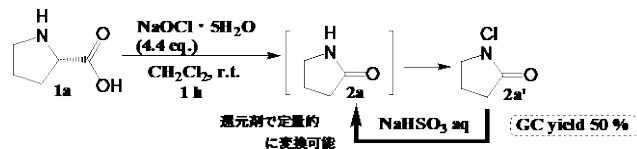


図 2 L-プロリンと  $\text{NaOCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  の反応

以上の結果から、環状アミノ酸に対する  $\text{NaOCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  を用いた酸化的脱炭酸反応についての反応機構は次のように考えている。まず、L-プロリンの窒素原子が有するローンペアが塩素カチオンを攻撃し、N-クロロ化が進

行する。次に、カルボキシラート由来の電子の押し出しにより脱炭酸反応が起こり、イミニウムイオンが生成する。その後、生成したイミニウムイオンに水分子が求核攻撃し、ヒドロキシ基が付加される。さらに、 $\text{NaOCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  によってヒドロキシ基の塩素化が起こり、続く塩基による脱プロトン化を経てアミド結合が形成され、最終的に目的物である 2-ピロリドンが生成すると推察される(図 3)。

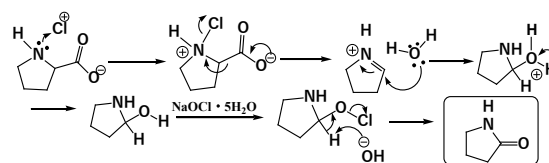


図 3 推定反応機構

### 2. 次亜塩素酸ナトリウム 5 水和物を用いたトリクロロメチルケトンの合成

トリクロロメチルケトン(**5**)は幅広い合成中間体や生理活性モチーフとして長い間注目を集めており、その化学的安定性と精製の容易さ、機能的多様性から不安定で反応性が高く、取り扱いが困難なアシクロリドの魅力的な代替物であり、さらなる機能化のためのビルディングブロックとなっている<sup>3)</sup>。

**5** の従来の合成法としては、過去数十年にわたり様々な方法が報告されている<sup>3)</sup>が、いずれの方法も反応が多段階である点や反応性が高い試薬が必要である点、過激な反応条件など数多くの欠点があり、実用性が制限されている(図 4)。

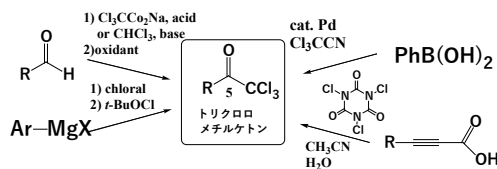


図 4 従来の合成法 1

一般にカルボニルの  $\alpha$  位にハロゲンを複数導入するためには、塩基性条件で求電子の塩素剤を反応させる方法がとられる。しかし、この条件でメチルケトン(**3**)を反応させると、**5** は得られず、ハロホルム反応が進行してカルボン酸が生成してしまう。メチルケトンに対応するトリクロロメチルケトンに直接する変換する手段と

\* 2025 年度修士論文概要

† 静岡理科大学 大学院理工学研究科 材料科学専攻専攻

して、酢酸塩条件下で塩素ガス(Cl<sub>2</sub>)を使用する方法があげられるが、Cl<sub>2</sub>は危険な毒ガスで取り扱いにくいという問題点があった。(図5)。

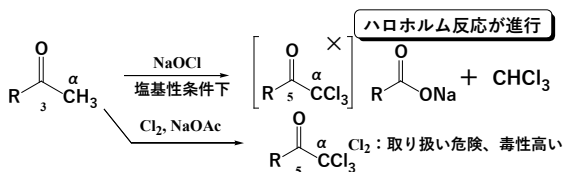


図5 従来の合成法2

今回の研究では Cl<sub>2</sub> の代わりに、取り扱いやすい NaOCl · 5H<sub>2</sub>O を用いてメチルケトンからトリクロロメチルケトン合成ができないか検討を行うことにした。

筆者は、**3a** に対し、酢酸還流中で次亜塩素酸ナトリウム5水和物と反応させたところ、対応するトリクロロ体(**5a**)を合成することができたが、ジクロロ体(**6a**)とモノクロロ体(**7a**)、未反応の原料(**S.M.**)も確認された。また、α位が二つある基質(**3b**)に対し同様の反応条件でトリクロロ体の合成を試みたが、反応が複雑化した(図6)。

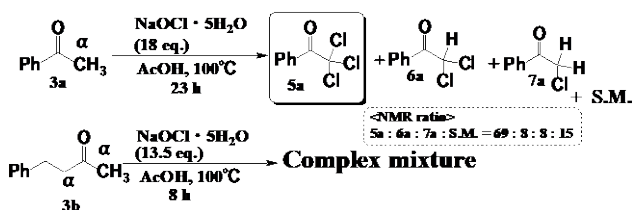


図6 酢酸還流中でのトリクロロ体の合成

そこで筆者は **3** に対し、トリフルオロメチル-1,3-ジケトン(**4**)へと変換し、弱酸条件下で次亜塩素酸ナトリウム5水和物と反応させたところ、対応するトリクロロメチルケトン(**5**)を高収率で得ることに成功した(図7)。

本反応は一般性もあり、トリクロロメチルケトン合成の優れた方法になると考えている。

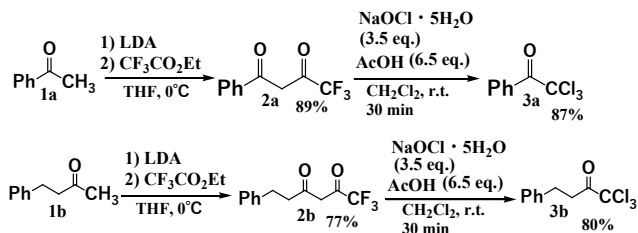


図7 トリフルオロメチル-1,3ジケトンからの合成

### 3. 液晶材料物質である 2-fluoro-4,4'-dipropylbicyclohexyl の新規合成反応経路の開発

当研究室の石原<sup>4)</sup>によって、3HKH3 から二段階で合成された 2-fluoro-4,4'-dipropylbicyclohexyl(**10**)は、優れた液晶性を示すことが明らかとなった。その後当研究室の仲倉<sup>5)</sup>、鈴木<sup>6)</sup>、北嶋<sup>7)</sup>によって 3HKH3 から **10** の効率的な合成法が見出された。この反応のキーポイントは、①ケトン Na を用いて eq-OH 体(**8a**)へ選択的に還元する、②DAST によるフッ素化反応で TMS エーテル体(**9**)を用いることである。しかしながら、この方法では

①の還元反応の段階で、**8a** との分離が困難である、微量の副生成物(**8c**)が生じ、これが **10** の効率的合成の障害になっていた(図8)。

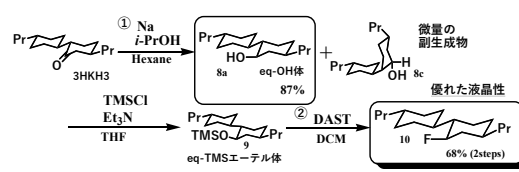


図8 2-fluoro-4,4'-dipropylbicyclohexyl の合成法

還元で Na を用いるのは、Na から放出された電子がケトンを攻撃した際、OH が立体障害の小さい eq を向くためである。

しかし、この反応が進行するにつれてイソプロポキシドアニオンが生じてくる。これが塩基として未反応の 3HKH3 をエノラート化し、これがケトン体に戻る際に異性化が起こる。この異性化したケトンが還元されることで **8c** が生じたと考えられる(図9)。

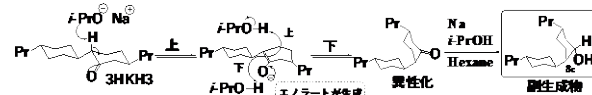


図9 副生成物が生じる機構

立体選択的還元は、電子によって行われるため、Na を電子源とせず、直接電解還元すれば反応途中で塩基が生成しないので、**8c** の生成が抑えられると考えて検討を行った。

まず 3HKH3 の電解還元反応によって **8a** の合成を試みたが、目的物を得ることはできなかった。これは生成したアルコールが電解条件でさらに分解してしまったためであることが分かった。そこで次に、TMSCl-Et<sub>3</sub>N 存在下で電解反応を行ったところ、**9** のみを単離収率 33% で得ることができた。フッ素化反応においては **8a** よりも **9** を基質として用いたほうが高収率で進行することから、**9** を直接得る本手法は合成上有利である(図10)。

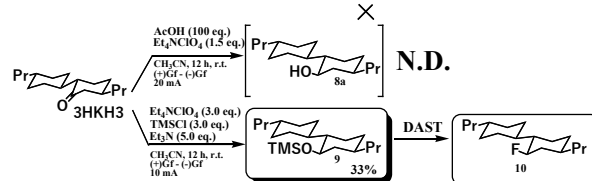


図10 電解還元による9の合成

文献

- 1) M. Ochiai, et. al., *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 6917.
- 2) A. E. M. Abdel-Hady, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2011**, 50, 12421.
- 3) A. Jayaraman, et., al., *Adv. Synth. Catal.*, **2018**, 360, 130
- 4) 石原尚拓 2016年度静岡理科大学学部卒業論文
- 5) 仲倉佳那 2017年度静岡理科大学学部卒業論文
- 6) 鈴木康紘 2019年度静岡理科大学学部卒業論文
- 7) 北嶋淳人 2023年度静岡理科大学大学院理工学研究科材料科学専攻修士論文

## けい酸ナトリウム/セメントによる有機溶媒の固化と分析\*

Solidification and analysis of organic solvent using sodium silicate/cement

後藤 祥太†

Shota Goto

## 1. はじめに

日本原子力研究開発機構(JAEA)の研究施設では、これまでの研究開発によって多くの放射性廃棄物が蓄積されている。これらを安全に処理するためにSTRADプロジェクトとして研究開発を推進しており、本研究室もその一部として参加している。このプロジェクトのターゲットの一つに有機溶媒を含む放射性廃液の固化技術の開発がある。有機溶媒の長期保管のためにパーミキュライトに吸着させていたが、有機溶媒の漏出が問題となっている。そのため、有機溶媒を含むパーミキュライトを安全に保管や運搬するために固化技術が求められている。この問題では、漏出するのは有機溶媒であるため、これを固化できる条件の検討が必要である。JAEAの先行研究において、けい酸ナトリウム/セメントによる有機溶媒の固化の際に、界面活性剤を添加することが有効であることがわかっており、本研究でもこの手法を採用する。

本研究では、放射性廃液を模倣した有機溶媒(模擬溶媒)に界面活性剤を加え、けい酸ナトリウム/セメントで固化する条件の検討を目的とする。また、水溶液中での界面活性剤と有機溶媒の状態を検討し、この結果をもとに固化体中での存在状態についても検討した。

## 2. 実験方法

けい酸ナトリウム、普通ポルトランドセメント、パーミキュライト、模擬溶媒(n-dodecane(以下DOD) 70vol%、リン酸トリブチル(以下TBP) 30vol%)を所定の配合比で秤量・混合し、陰イオン性界面活性剤のドデシル硫酸ナトリウム(以下SDS)水溶液を添加してロータリーツールで攪拌し試料を調製した。また、パーミキュライトを含まない条件についても同様の手順で調製し、固化処理条件の検討を行った。水溶液中での有機溶媒と界面活性剤の構造の検討として、重水を用いて濃度範囲2~400 mMのSDS水溶液を調製し、DODまたはTBPを1vol%加えて攪拌した系、何も加えていない系の3パターンについて<sup>1</sup>H NMR測定を行った。また、濃度範囲75~400 mMのSDS水溶液に2vol%のDODまたはTBPを加えて攪拌した系、何も加えていない系の3パターンについて粒径測定を行った。固化体中での有機溶媒と界面活性剤の構

造の検討として、模擬溶媒と各種濃度のSDS水溶液を含むけい酸ナトリウム/セメント固化体を調製し、封緘養生した後に固化体表面のXRD測定と破断面のEDS元素マッピングを行った。

## 3. 結果と考察

## 3.1 模擬溶媒の固化処理条件の検討

図1にパーミキュライト/模擬溶媒を含む固化体の調製直後の様子を示す。SDSを含まない系では、模擬溶媒が分離し試料表面に油層が確認されたが、SDS水溶液を添加することで、模擬溶媒の分離を防ぎ、模擬溶媒を固化体中に固定化することが確認された。また、吸着材であるパーミキュライトを含まない系においても、SDS水溶液の添加により模擬溶媒を固定化することができた。

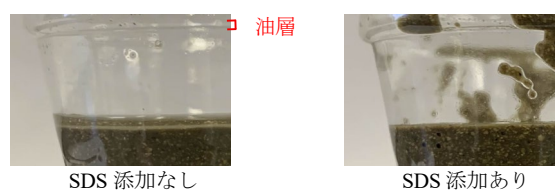


図1 パーミキュライト/模擬溶媒を含むけい酸ナトリウム/セメント固化体(調製直後)

## 3.2 水溶液中での有機溶媒と界面活性剤の構造の検討

SDS水溶液(SDS only)、SDS+DOD、SDS+TBPの<sup>1</sup>H NMR測定について、SDS濃度とSDS末端の<sup>1</sup>Hの化学シフトの関係を図2に示す。SDS onlyおよびSDS+DODでは、SDS濃度6 mMから50 mMにかけてSDS末端の<sup>1</sup>Hの化学シフトがSDSの濃度の増加とともに低磁場側に大きくシフトしている。Cuiら<sup>1)</sup>は、8.1 mMから50 mMで急激にミセルの存在比が上昇し、その後はミセルの存在比の上昇は緩やかになることを報告している。SDS onlyとSDS+DODの6 mM~50 mMにおける化学シフトの挙動と一致することから、ミセルの存在比が化学シフトに影響していると考えられる。50~400 mMの範囲では緩やかに低磁場側へシフトしている。Romaniら<sup>2)</sup>は、SDS水溶液において約50 mMでミセルの形状が球状から棒状へ転移し始め、さらにSDS濃度が高くなると棒状ミセルはより長くなることを報告している。このことから、50 mM以降の低磁場シフトはミセルの形状変

\* 2025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

化による影響であると考えられる。SDS+TBP では、2 から 200 mM にかけて SDS only および SDS+DOD とは異なる挙動が確認された。TBP が存在することによる影響であると考えられるが、詳しいメカニズムについては不明である。

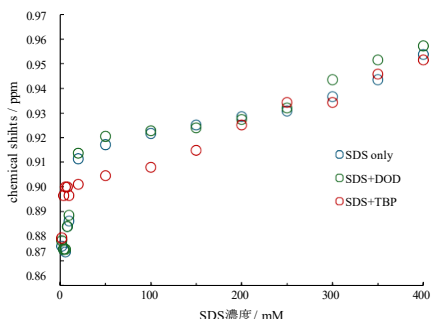


図2 各試料の<sup>1</sup>H NMR 測定における SDS 濃度と SDS 末端<sup>1</sup>H の化学シフトの関係

SDS 水溶液、SDS 水溶液+DOD、SDS 水溶液+TBP の粒径測定では、すべての試料で濃度によらず約 1.4 nm に SDS 由来と推測されるコロイド粒子の粒径分布が見られた。SDS+DOD において、75~200 mM では、約 15 nm、329 mM 以上では、約 19 nm の粒径分布が観測された。SDS と DOD の炭素鎖長から考えると、ミセルではなく巨大な凝集体を形成していると考えられる。凝集体の形状としては、カウンターカチオンを介して球状ミセルが凝集した構造や、有機溶媒の凝集体を SDS が囲んだ状態などが考えられる。SDS+TBP では、75 から 200 mM にかけて SDS の濃度が増加とともに粒径が大きくなり、200 mM 以上で約 25 nm の粒径で飽和した。TBP はアニオンであるためカウンターカチオンを同伴すると安定に存在できる。そのため、TBP を内包したミセルでは、ミセル表面にも TBP が存在していると推察できる。藤本ら<sup>3)</sup>は、カルボキシル化ポリブタジエンの水—空気界面での LB 膜の構造について、塩基性水面上では、解離したカルボキシ基の静電反発による遠達力が作用し、膨張した単分子膜を形成することを明らかにしている。このことから、TBP の存在によって SDS のミセルが膨張している可能性が考えられる。この膨張したミセルが凝集体を形成することで SDS+DOD よりも粒径が大きくなったと考えられる。

### 3.3 固化体中での模擬溶媒と界面活性剤の構造の検討

模擬溶媒と SDS 水溶液を含む固化体の破断面の反射電子像と EDS 元素マッピングの結果を図 3 に示す。反射電子像のコントラストが暗い部分では、C が多く存在することがわかる。一方で、けい酸ナトリウム/セメントに含まれる Si や Ca は少ないことがわかる。けい酸ナトリウム/セメントは組成に C を含んでいないことから、SDS のミセルの凝集体もしくは溶媒を内包する大きな凝集体が固化体中に取り込まれたと考えられる。

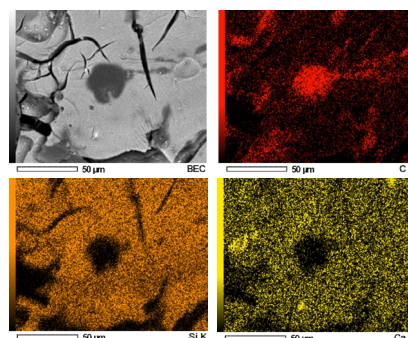


図3 模擬溶媒と SDS 水溶液を含む固化体の破断面の反射電子像と EDS 元素マッピング

模擬溶媒と各種濃度の SDS 水溶液を含む固化体の XRD 測定では、すべての試料の XRD パターンで、アモルファス相のハローとセメント成分由来の結晶ピーク

がわずかに観測された。また、SDS 濃度 300 mM の試料では、 $2\theta=4.5^\circ$ 、 $6.8^\circ$ 付近に、329 mM の試料では  $2\theta=2.3^\circ$ 、 $4.5^\circ$ 、 $6.8^\circ$ 付近にピークが観測された。SDS 濃度 329 mM の試料のピークについて着目すると、各ピークの面間隔  $d$  は低角側から  $d=3.80$  nm、1.95 nm、1.30 nm となっている。最低角のピークの面間隔  $d=3.80$  nm を基準にすると、面間隔  $d=1.95$  nm、1.30 nm はそれぞれ 1/2、1/3 周期に相当する値になっている。SDS の分子長は約 1.75 nm であり、2 個の SDS 分子が長手方向に並んだ場合、約 3.50 nm となる。この値は SS1\_C\_S\_SDS329 の最低角のピークの面間隔  $d=3.80$  nm に近い値であることから、SDS 濃度が高い試料では、SDS が 2 層からなるラメラ構造を形成していると考えられる。

### 4. まとめ

けい酸ナトリウム/セメントを用いた有機溶媒の固化処理を試みた結果、SDS 水溶液を添加することで、有機溶媒を固化体中に固定化することができた。<sup>1</sup>H NMR 測定と粒径測定から、DOD や TBP を内包するミセルが形成し、SDS 濃度が高くなるとミセルのサイズや形状が変化することを示唆する結果が得られた。固化体の XRD 測定から SDS が 2 層からなるラメラ構造を形成することが明らかになった。EDS 元素マッピングから、模擬溶媒はコロイドよりも大きな凝集体として固化体中に固定化されていることがわかった。これらの結果から、実際の廃液である放射性物質を含む有機溶媒への適用が期待できる。

### 5. 参考文献

- 1) Xiaohong Cui, Shizhen Mao, Maili Liu, Hanzhen Yuan, and Youru Du. *Langmuir* 2008, **24**, 10771-10775 (2008).
- 2) Romani, Ana Paula, et al. *Journal of Fluorescence*, 327-332 (2009).
- 3) Fujimura, Yasuo, et al. *Kobunshi Ronbunshu*, **37**, 29-33 (1980).

CdS 導入フォージサイトの調製と光照射下での CO<sub>2</sub> 吸着挙動\*Preparation of CdS-incorporated faujasite and investigation of CO<sub>2</sub> adsorption behavior under light irradiation

堀川 裕輝 †

Yuki HORIKWA

## 1. はじめに

地球温暖化の進行により、2020年にはオーストラリアのサンゴ礁「グレートバリアリーフ」で観測史上、最大規模の白化現象が確認されるなど、深刻な影響が顕在化している<sup>1)</sup>。このような地球温暖化を抑制するため、CO<sub>2</sub>回収技術の開発が進められている。現在は、ゼオライトを吸着剤とし、減圧で脱着するPSA法や加熱で脱着するTSA法が用いられている。しかし、減圧や加熱に多くのエネルギーを必要とする課題がある。そこで、本研究では、低エネルギーで利用可能な光に着目した。自然光を活用できれば、減圧や加熱にともなうCO<sub>2</sub>排出量の抑制が期待できる。光で吸脱着を制御するには、材料に光応答性を付与する必要がある。そこで、量子サイズ効果によりバンドギャップを調整でき、光応答性を示すことが知られている光半導体に着目した。特に、ゼオライト細孔内に光半導体である金属硫化物を充填した例では、ナノサイズ効果によりバルクと異なるバンドギャップとなることが知られている<sup>2)</sup>。細孔内に吸着できる空間を残して金属硫化物を導入すれば、新たな機能が発現することが期待できる。本研究の馬場は、ZnSを導入したフォージサイト(FAU)の-70℃における暗状態と近紫外～可視光領域の光照射下でのCO<sub>2</sub>吸着において、暗状態よりも近紫外領域の光照射でCO<sub>2</sub>吸着量が減少することを見出している<sup>3)</sup>。筆者は卒業研究においてZnSと同じII-VI族半導体であるCdSを導入したFAUを調製し、-70℃における暗状態～近紫外光(405 nm)の光照射下でCO<sub>2</sub>吸着測定をした<sup>4)</sup>。その結果、CdS導入FAUにおいてもZnS導入FAUと同様に405 nm光照射下で特異的なCO<sub>2</sub>挙動を示すことが明らかとなっている。しかし、ZnSとCdSを導入したことによる光応答のメカニズムは不明である。本研究では、CdSの導入量の違い、細孔内でのCdSの状態などを検討し、CO<sub>2</sub>吸着の光応答性のメカニズム解明を目指すことを目的とする。

## 2. 実験方法

親試料であるNaYの25%、50%、75%、90%をCd<sup>2+</sup>

にイオン交換した。次に、イオン交換試料を硫化水素処理装置に入れ、塩基性雰囲気下で10% H<sub>2</sub>S/N<sub>2</sub>ガスを100 mL min<sup>-1</sup>で接触させ、硫化水素処理試料(CdS\_Y)を調製した。調製過程での各試料のXRDパターンはSmartLab(Rigaku)を用い、CuKα線、2θ = 5~65°、スキャンスピード4°/min、D-tex検出器の条件で測定した。また、蛍光X線分析装置(リガク、ZSX primus II)を用いて、組成分析を行った。細孔内でのCdSの生成を確認するため、容量法吸着装置を用いた77 KにおけるN<sub>2</sub>吸着測定を行った。さらに、N<sub>2</sub>吸着測定結果を解析し、細孔径分布を評価した。その後、暗状態と近紫外～可視光領域の光照射下で-70℃でのCO<sub>2</sub>吸着を測定した。

## 3. 結果と考察

XRF測定からCdS\_Yにおいて、硫黄Sが検出されたことから、この物質質量に相当するCdSが生成したと考え、表1のように組成を決定した。また、このとき、未反応のCd<sup>2+</sup>も残存することがわかった。

表1: XRFにより決定した骨格組成

試料名	組成式
CdS_Y-25%	H <sub>9.58</sub> Na <sub>40.70</sub> Cd <sub>1.27</sub> Al <sub>52.82</sub> Si <sub>139.18</sub> O <sub>384</sub> · 4.79CdS
CdS_Y-50%	H <sub>19.35</sub> Na <sub>27.97</sub> Cd <sub>2.75</sub> Al <sub>52.82</sub> Si <sub>139.18</sub> O <sub>384</sub> · 9.68CdS
CdS_Y-75%	H <sub>29.08</sub> Na <sub>13.34</sub> Cd <sub>5.2</sub> Al <sub>52.82</sub> Si <sub>139.18</sub> O <sub>384</sub> · 14.53CdS
CdS_Y-90%	H <sub>38.23</sub> Na <sub>7.89</sub> Cd <sub>3.35</sub> Al <sub>52.82</sub> Si <sub>139.18</sub> O <sub>384</sub> · 19.12CdS

次に、XRD測定より、CdS\_Yで骨格破壊がないことを確認した。図1の高角側のXRDパターンでは、CdS\_Y-50~90%で、CdS粉末(ウルツ鉱型構造)と一致するピークが観測され、CdSの生成が認められた。一方、CdS\_Y-25%では、CdS量が少なく、XRD測定では検出されなかったと考えられる。CdS\_Y-50~90%で、XRD測定から求めたCdSの結晶子径は約0.8 nmであり、FAUのスーパーケージ(1.3 nm)より小さいことから、CdSは細孔内に存在できることを確認した。

77 KでのN<sub>2</sub>吸着測定では、CdS\_Yの比表面積と細孔容積がNaYおよびCdYより減少し、CdS導入量が多い75%と90%では減少が顕著であった。また、CdS\_Yの細孔径分布を比較した結果、75%と90%で

\* 2025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

は同イオン交換率の CdY よりも細孔径が大幅に小さくなる傾向が認められた。このことから、CdS が細孔内に生成していることが明らかとなった。以上より、CdS\_Y は十分な細孔容積を持ちつつ、CdS が細孔内に形成しているため、CO<sub>2</sub> 吸着測定を行うこととした。

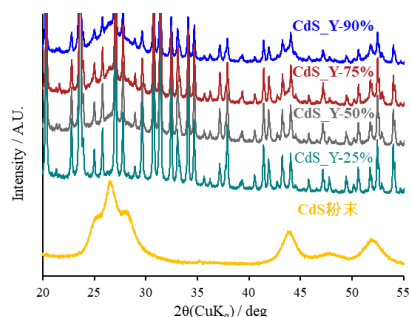


図 1 : CdS 粉末と X 線回折パターンの比較

CdS\_Y-90%の-70℃における暗状態と各波長照射下での CO<sub>2</sub> 吸着等温線を図 2 に示す。暗状態と可視光照射下では吸着量に大きな差はなかったが、近紫外光照射下では、吸着量が減少した。同様の傾向は 25~75%試料でも見られ、近紫外光照射により細孔内の CdS による反発作用が働いたと考えられる。ウルツ鉱型構造の CdS では Cd 層と S 層が交互に並び、光励起で電子が S 層側に偏る。CdS 表面が S 層と仮定すると、S 層の電子と CO<sub>2</sub> の π 電子間での反発により、吸着量が減少する。すべての試料の 405 nm と 365 nm の吸着量について、前者の方が吸着量の減少量が多く、特に 75%と 90%について顕著であった。Jeong らは、CdS 導入 FAU が水の吸着により、細孔内で CdS が集合、成長し、バンドギャップが長波長側にシフトすると報告している<sup>9)</sup>。本研究では、吸着測定前に水を飽和吸着させるため、CdS が成長していると考えられる。特に CdS 量の多い CdS\_Y-75%と 90%では細孔内で CdS が集合し、バンドギャップが 400 nm 付近になるサイズに成長したと考えられる。その結果、365 nm に対応するサイズの Cd S が減少し、405 nm 照射時の方が吸着量の減少量が多かったと推察される。したがって、CdS の導入量が多いほど、405 nm の照射下での吸着量が低下し、暗状態との差が大きくなると予想できる。

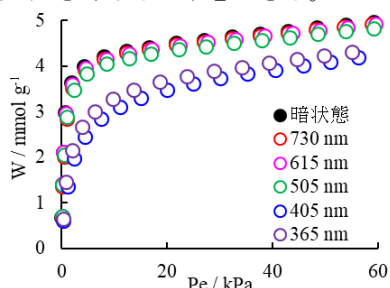


図 2 : CdS\_Y-90%の CO<sub>2</sub> 吸着等温線

CdS\_Y-25~90%の-70℃における暗状態と 405 nm の照射下での CO<sub>2</sub> 吸着量の差を図 3 に示す。図 3 より、CdS\_Y-25%を除いた試料では、最大の CO<sub>2</sub> 吸着量の差は 50%、75%、90%の順であった。これは、CdS 導入量が多いほど CdS が細孔を占有し、細孔空間が狭くなるためと考えられる。また、CdS\_Y-25%は、CdS の導入量が少なく、反発するサイトが少ないため、405 nm においても I-b 型の吸着等温線となった。そのため、吸着量の差の最大が他と比べて低圧側になったと考えられる。

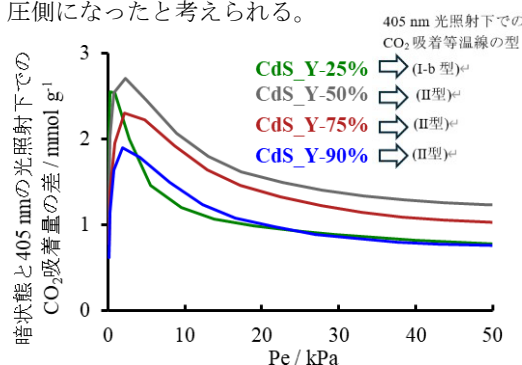


図 3 : 暗状態と 405 nm 照射下での CO<sub>2</sub> 吸着量の差

#### 4. まとめ

CdS\_Y の-70℃における暗状態と各波長照射下での CO<sub>2</sub> 吸着量を測定した結果、近紫外光照射下で吸着量の減少が確認された。これは、光励起によってウルツ鉱型構造の CdS の S 層へ電子が偏り、CO<sub>2</sub> との反発により吸着量が減少したと考えられる。さらに、CdS 導入量が多い試料ほど、365 nm 照射時より 405 nm 照射時の方が吸着量の減少量が大きかった。これは CdS が、バンドギャップが 400 nm 付近になるサイズに成長したことを示唆している。また、暗状態と 405 nm 照射時の CO<sub>2</sub> 吸着量の差に着目すると、細孔容積が大きく、CdS の量も中程度である試料において CO<sub>2</sub> 吸着量の差が大きくなることが明らかとなった。

#### 文献

- 1) Cathie A. Page et al, Ecosphere, **14(2)** (2023) 1.
- 2) 佐藤満雄, ゼオライト格子空間を利用したクラスター設計, 表面科学, **14(4)** (1993) 209.
- 3) 馬場早穂, 2023 年度静岡理科大学修士論文
- 4) 堀川裕輝, 2024 年度静岡理科大学卒業論文
- 5) Nak Cheon Jeong et al, J. Phys. Chem. C., **111** (2007) 10.

## 環境応答性ナノ柱ハイドロゲルによる細菌細胞の物理的な破壊と細菌の剥離\*

Physical disruption and detachment of bacterial cells by environmentally responsive nanopillar hydrogels

池田 塁 †  
Rui IKEDA

## 1. はじめに

皮膚は身体最大の臓器であり、外傷や外科手術、広範囲の熱傷などによって生じる創傷および細菌感染は、公衆衛生上の世界的な課題である[1]。従来の抗生物質の使用量を低減し、薬剤耐性菌の出現を低減可能な代替抗菌剤の開発が強く求められている。

2012年に Ivanova らによって、セミの翅のナノ柱構造が抗菌特性を発揮することが発見された[2]。特徴として、細菌細胞を物理的に破壊することに起因し、薬剤耐性菌を生じさせにくい。

我々はこれまでに、親水性高分子である poly(vinyl alcohol) (PVA) と poly(methacrylic acid) (poly(MAAc)) を化学的に架橋したナノ柱ハイドロゲルを調製し、抗菌特性を発揮することを報告した[3]。さらに、高アスペクト比(高さ/直径)を有するナノ柱ハイドロゲルが、水分の蒸発を起点としてランダムな凝集を起こし、細菌細胞の不均一な伸長により抗菌効果を高めることを報告した[4]。水分の蒸発時に発揮される抗菌特性は、病院内などで日常的に不衛生な洗浄液に接触する医療機器の被覆材としての応用が期待されるが、その適用範囲は限定的である。そのため、湿潤環境下においても抗菌性を発揮するナノ柱ハイドロゲルの開発が求められる。また、ナノ構造による抗菌剤の共通の課題として、倒した細菌を足場として新たな細菌が増殖し、抗菌効果が低減することが挙げられる。

本研究では、細菌の吸脱着挙動が材料表面の親水-疎水性に依存する点に着目し、温度応答性高分子である poly(*N*-isopropyl acrylamide) (poly(NIPAAm)) を修飾したナノ柱ハイドロゲルを作製した(Fig. 1)。

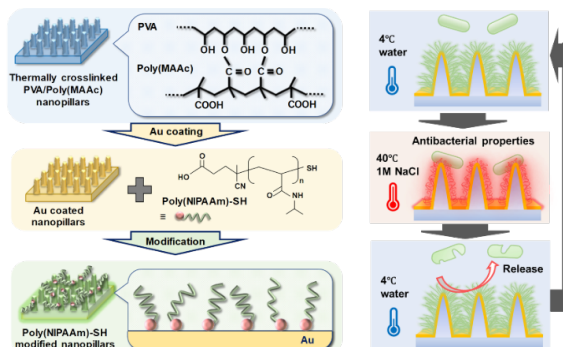


Fig. 1 Schematic of poly(NIPAAm) modified nanopillar hydrogels.

Poly(NIPAAm)を修飾したナノ柱ハイドロゲルは、湿潤下において、条件により約 90%の抗菌効果を発揮した。また温度と塩濃度を制御することにより、吸着した細菌およびタンパク質の脱着に成功した。

## 2. 実験方法

フリーラジカル重合により合成した poly(MAAc) と、PVA を混合した水溶液を調製し、ナノ細孔を持つアルミナ基盤に流し込んだ。乾燥後、基盤から高分子を剥がし、基盤のナノ構造を高分子に転写した。回収後、高分子ハイドロゲルを 135°C にて 48h 熱処理し、架橋構造を導入した。スパッタリング装置を用い、ナノ柱構造に金をコートした。温度応答性高分子として、poly(NIPAAm) を可逆的付加開裂連鎖移動(RAFT)重合により合成した。Poly(NIPAAm) を還元剤(NaBH<sub>4</sub>)で処理し、末端にチオール基(-SH)を導入した(poly(NIPAAm)-SH)。金コートしたナノ柱ハイドロゲルを poly(NIPAAm)-SH 溶液に浸漬し、金とチオール基の相互作用を利用して、poly(NIPAAm)-SH をハイドロゲル表面に修飾した。

本研究では、ナノ構造を持たないハイドロゲルを flat film(FF)、ナノ柱ハイドロゲルを nanopillar-hydrogel(NP)、金コートしたハイドロゲルを FF (or NP) with Au、化学修飾したハイドロゲルを FF (or NP) poly(N)-SH と表記した。

合成した poly(NIPAAm)-SH の cloud point (CP) を評価した。Poly(NIPAAm)-SH 水溶液における初期透過率の半分に相当する透過率を示す温度を CP と定義した。

調製したナノ柱ハイドロゲル表面は走査型電子顕微鏡(SEM)により観察し、接触角測定からナノ柱ハイドロゲルの表面特性を評価した。抗菌性評価では、NP poly(N)-SH および FF poly(N)-SH を 4°C 水または 40°C 1M 塩化ナトリウム(NaCl)水溶液中で大腸菌(*E. coli*)と接触させ、形成されたコロニー数に基づいて評価した。細菌の脱着評価では、大腸菌(*E. coli*)の懸濁液を NP poly(N)-SH 表面に滴下・乾燥させた後、4°C 水または 40°C 1M NaCl 水溶液への浸漬および洗浄を行い、SEM 観察から単位面積当たりの細菌数を算出した。さらに、タンパク質脱着評価では蛍光標識した FITC-Albumin を用い、プレートリーダーにより定量評価を行った。

\* 2025 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. 結果・考察

ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)評価から、合成した poly(NIPAAm)の分子量( $M_n$ )と分子量分布( $M_w/M_n$ )はそれぞれ 3700 および 1.08 であった。Poly(NIPAAm)及び poly(NIPAAm)-SH の紫外可視分光光度計(UV-vis)評価から、poly(NIPAAm)-SH では、 $\text{NaBH}_4$  処理により、ジチオエステルの吸収に対応する約 305 nm のピークが減少した。この結果は、末端に-SH 基を有する poly(NIPAAm)の合成に成功したことを示唆する。Poly(NIPAAm)-SH の CP は、NaCl 濃度の上昇に伴い低下した。これは塩析効果に起因し、CP を塩濃度により制御することに成功した。SEM 観察から NP と NP poly(N)-SH 表面へのナノ柱構造の構築が観測された(Fig. 2A, B)。NP poly(N)-SH のナノ柱は、作製時における水を用いた洗浄・乾燥過程により、ナノ柱同士の凝集(kissing pillar 現象)が観察された(Fig. 2C)。Poly(NIPAAm)の修飾後においても、ナノ柱の溶解や損失が確認されなかったことから、修飾の過程がナノ柱構造に影響を与えないことが明らかとなった。

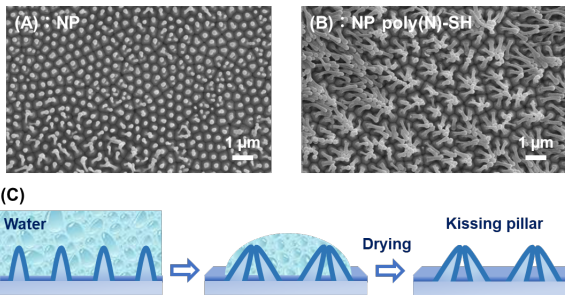


Fig. 2 SEM images of (A) NP and (B) NP poly(N)-SH. (C) Kissing pillar phenomenon of NP poly(N)-SH.

接触角測定から、NP poly(N)-SH は、温度と塩濃度により接触角の値が変化し、表面の性質を制御することに成功した。抗菌性評価の結果、FF poly(N)-SH と比較して、4°C水条件では NP poly(N)-SH の細菌生存率(%)に影響を与えないことが観察された(Fig. 3A)。一方、40°C 1M NaCl 水溶液条件では、NP poly(N)-SH において細菌生存率の低下が確認された(Fig. 3B)。4°C水では、ナノ柱表面に修飾した poly(NIPAAm)-SH が親水性となり、細菌のナノ柱への吸着を抑制したと考えられる。40°C 1M NaCl 水溶液では、poly(NIPAAm)-SH の脱水と共に、材料表面が疎水的になり細菌のナノ柱への付着が促進したと考えられる。これによって 40°C 1M NaCl の条件における NP poly(N)-SH は、ナノ柱による細菌細胞の伸長および穿刺を介して抗菌性を発揮した。さらに、poly(MAAc)の含有量を 25wt%に増加させた FF poly(N)-SH および NP poly(N)-SH について細菌生存率を評価したところ、4°C 水条件では同様に両者に差は認められなかった(Fig. 3C)。一方、40°C 1M NaCl 水溶液条件では、FF poly(N)-SH と比較して NP poly(N)-SH の細菌生存率が約 10%まで低下した(Fig. 3D)。Poly(MAAc)の含有量が増加すると、ナノ柱はより硬くなる。これらの結果は、poly(MAAc)の含有

量により、抗菌性を強化できることを示唆する。

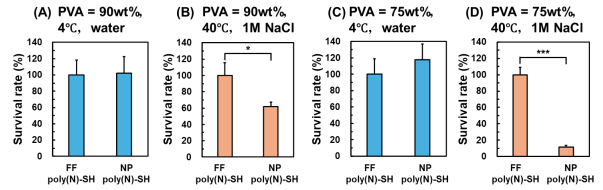


Fig. 3 Survival rate calculated from the number of *E. coli* colonies seeded on FF poly(N)-SH and NP poly(N)-SH by varying temperature and salt concentrations. (N=3, \*:  $p < 0.05$ , \*\*\*:  $p < 0.001$ ).

細菌脱着評価の結果、温度および塩濃度の変化により、細菌(*E. coli*)を脱着させることに成功した(Fig. 4)。この脱着挙動は枯草菌(*B. subtilis*)に対しても同様に確認された。これらの結果は、poly(NIPAAm)-SH の温度および塩濃度応答性に起因する表面性質の変化によるものであると考えられる。

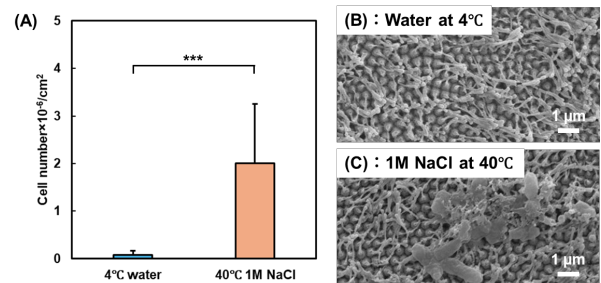


Fig. 4 (A) Number of *E. coli* adsorbed to the NP poly(N)-SH after immersion in 4°C water or 40°C 1M NaCl aqueous solution for 30 min. SEM images of *E. coli* adsorbed to the NP poly(N)-SH after immersion in (B) 4°C water or (C) 40°C 1M NaCl aqueous solution. (N=9, \*\*\*:  $p < 0.001$ ).

また、タンパク質の脱着評価の結果、NP poly(N)-SH は 40°C 1M NaCl 水溶液と比較して、4°C水の条件下でタンパク質の付着量が減少した。温度および塩濃度によりタンパク質の脱着を制御可能であることが示唆された。

### 4. 結論と展望

調製した NP poly(N)-SH は、温度と塩濃度の変化により、湿潤環境下における抗菌性の発揮と、倒した細菌の剥離を実現した。温度と塩濃度は生体と深く関係しており、バイオセンサー型の創傷被覆材や医療機器用被覆材への応用が期待される。今後の展望として、抗菌性ナノ柱ハイドロゲルの大量生産を指向した、金属を必要としない poly(NIPAAm)-SH の修飾が挙げられるが、これについても成功しており、当日報告する。

### 5. 参考文献

- 1) Alishahi, M *et al.*, *ACS Appl. Bio Mater.*, **2024**, 7, 5662.
- 2) Ivanova, E. P *et al.*, *Small*, **2012**, 8, 2489–2494.
- 3) Fujimoto, K *et al.*, *ACS Macro Lett.*, **2022**, 11, 727.
- 4) Uchida, H *et al.*, *ACS Appl. Nano Mater.*, **2025**, 8, 15246.

# 多種の相互作用を有する高強度ハイドロゲルの開発\*

## Fabrication of tough hydrogels with various interactions

井上 朝陽 †  
Asahi INOUE

### 1. はじめに

近年、外部環境の変化に応じて機能を発現するインテリジェントマテリアルの中でも、機能性高分子ゲルが注目されている。ゲルは、3次元の高分子網目に溶媒や気体を含んだ高分子材料であり、特に水を含有するゲルはハイドロゲルに分類される。ハイドロゲルは、生体類似の柔軟性および含水性を有し、生体適合性に優れることから、医療分野を始めとした様々な分野での応用が試みられている。しかしながら、一般的にハイドロゲルの機械的な強度は低く、改善の余地がある。

これを解決するため、高強度なハイドロゲルが報告されている。例えば、カルボキシ基と金属イオンの相互作用や[1]、高分子鎖同士の絡み合いを多く導入したゲル[2]、硬くて脆い高分子網目と柔らかくて伸びる高分子網目を組み合わせたダブルネットワークゲルなどがある[3]。

我々は過去に、親水性の高分子であるポリビニルアルコール(PVA)とポリメタクリル酸(poly(MAAc))から、水に不溶なナノ層構造を有するスポンジ材料を開発してきた[4]。また、同じ材料を用いて、セミの翅に着想を得た抗菌性ナノ柱ハイドロゲルの調製にも成功している[5]。しかしながら、PVAとpoly(MAAc)からなる高強度なハイドロゲルの開発の前例は少なく、機械的な特性を始めとした諸々の詳細な性質は明らかにされていない。従って、高強度なゲルの開発は、応用の幅をさらに広げることが可能となる。

本研究では、PVA/poly(MAAc)からなる高分子網目と、ポリアクリルアミド(poly(AAm))からなる高分子網目を組み合わせ、鉄イオン(Fe<sup>3+</sup>)による相互作用を始めとした多種の相互作用をゲルネットワークに導入したPVA/poly(MAAc)-poly(AAm)-Fe<sup>3+</sup>ゲルを調製し、その特性評価を行った。結果として、poly(AAm)に組み込まれている架橋剤の濃度を小さくすること、かつFe<sup>3+</sup>を導入したゲルは、多孔質な構造を持ち、含水率や圧縮応力が関節軟骨に匹敵することを明らかとした。

### 2. 実験方法

PVA水溶液にpoly(MAAc)水溶液とモノマーであるアクリルアミド(AAm)と架橋剤であるN,N'-メチレンビスアクリルアミド(BIS)の混合水溶液を混合することによってゲル前駆体溶液を調製した。このゲル前駆体溶液に氷浴下

で $1.43 \times 10^{-2}$  mol/Lの過硫酸アンモニウム水溶液(APS) 1 mLとN,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン(TEMED) 20 $\mu$ Lを加えて、攪拌し、室温で3時間静置して重合を行った。得られたゲルを、水/エタノール(1/1v/v)および水による精製をそれぞれ3日間行い、未反応のモノマーなどを除去した。その後、このゲルが入ったバイアル管に3 mmの穴が5個空いたフタで閉め、40 $^{\circ}$ Cで2週間乾燥させた。乾燥後、135 $^{\circ}$ Cで24時間加熱し、ヒドロキシ基とカルボキシ基の脱水反応に伴う架橋構造を導入した。回収した乾燥ゲルを、濃度1 mg/mLのFeCl<sub>3</sub>溶液に48時間浸漬後、蒸留水に24時間浸漬させることで、PVA/poly(MAAc)-poly(AAm)-Fe<sup>3+</sup>ゲルを調製した(Fig. 1)。実験条件として、Fe<sup>3+</sup>の有無、架橋剤の濃度、導入するネットワークの数を変更し、各条件でのゲルの特性を比較した。特性評価として、調製したハイドロゲルの表面を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察し、ゲルに含まれる水分量を含水性として算出、圧縮試験により機械的な性質の評価を行った。本研究では、ゲルの名称をX%CLゲル(架橋剤CL: Cross Linker)、架橋剤BISの濃度を10%、1%とした。Fe<sup>3+</sup>を含有したゲルをそれぞれ10%CL-Fe<sup>3+</sup>ゲル、1%CL-Fe<sup>3+</sup>ゲル、鉄を含有していないゲルは10%CLゲル、1%CLゲルとした。また、poly(AAm)のみで構成されたゲルは、10%CL-poly(AAm)ゲル、1%CL-poly(AAm)ゲルとした。

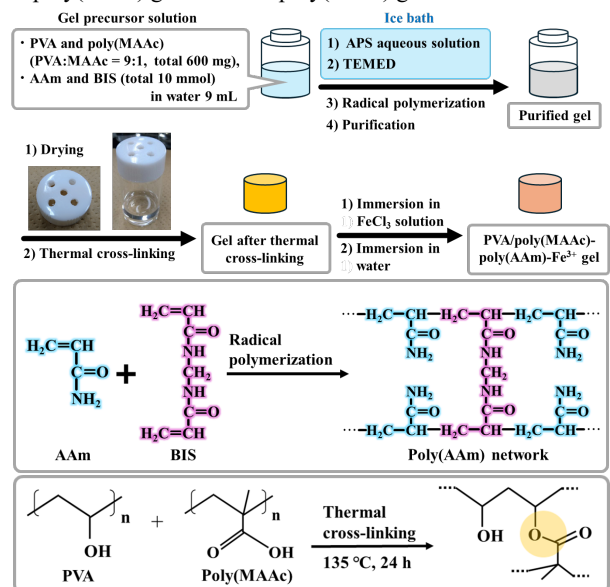


Fig. 1 Preparation of PVA/poly(MAAc)-poly(AAm)-Fe<sup>3+</sup> gel.

\* 2025 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. 結果・考察

SEM 観察から各ハイドロゲルの多孔質状の構造の構築が確認された (Fig.2)。孔径の大きさなど、調製条件により構造は異なることが明らかとなった。

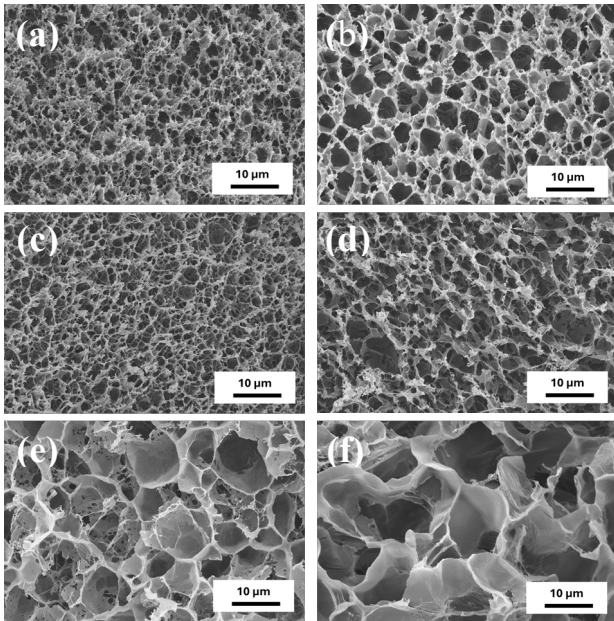


Fig. 2 SEM images of each hydrogel: (a) 10% CL-Fe<sup>3+</sup> gel, (b) 1% CL-Fe<sup>3+</sup> gel, (c) 10% CL gel, (d) 1% CL gel, (e) 10% CL-poly(AAm) gel, (f) 1% CL-poly(AAm) gel.

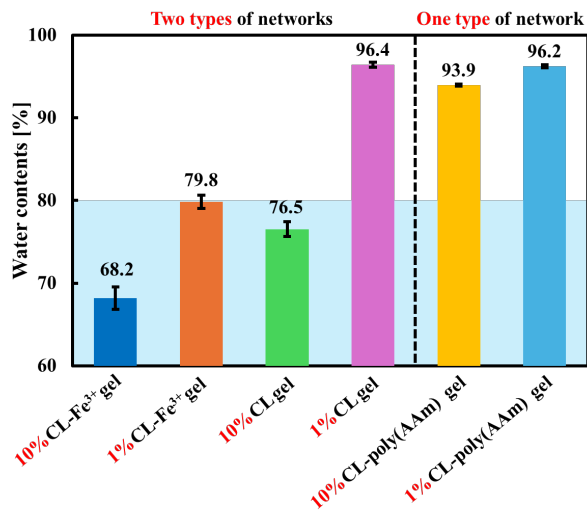


Fig. 3 Water content of each hydrogel (N=5) and articular cartilage (60-80%, blue area).

次に、各ハイドロゲルの含水率を関節軟骨の含水率とともに Fig.3 に示す。結果から、2 種類のネットワークを導入したゲル群は、含水率が減少する傾向にあることが分かった。中でも、架橋剤の濃度や、Fe<sup>3+</sup>の有無によっても含水率が変化することが明らかとなった。これは、水と相互作用をする官能基の減少や、Fe<sup>3+</sup>との相互作用などといった各高分子鎖間での、相互作用の増加に伴う柔軟性の低下が考えられる。加えて、SEM より観察された多孔質な構造やその孔径の大きさなどが、水を保持できる量と関係していると考えられる。また、2 種類のネットワークを

導入したゲル群は、多種の相互作用の増加によって含水率が低下することが示唆されたものの、その含水率は関節軟骨と同程度であることが分かった。

各ハイドロゲルの圧縮試験の結果を関節軟骨の圧縮応力とともに Fig.4 に示す。1 種のネットワーク (poly(AAm)) で構成されたゲルは、どちらも圧縮応力は非常に低いが、2 種類のネットワークで構成されたゲル群は圧縮応力が高いことが明らかとなった。特に、1%CL-Fe<sup>3+</sup> gel は 16.0 MPa であり、関節軟骨の圧縮応力を大きく上回る値であった。これは poly(AAm) のネットワークの他に、PVA/poly(MAAc) のネットワークを導入したことが要因として挙げられる。Poly(AAm) 高分子鎖同士の絡み合いの他に、PVA 結晶や poly(MAAc) のカルボキシ基と Fe<sup>3+</sup> による相互作用の形成といった、種々の相互作用が増加したため、圧縮応力が向上したと考えられる。

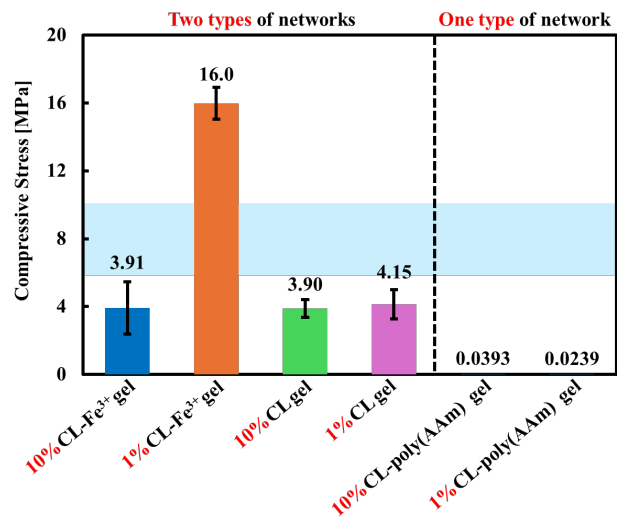


Fig. 4 Compressive stress of each hydrogel (N=5) and articular cartilage (6-10 MPa, blue area).

### 4. 結論と展望

PVA と poly(MAAc) をネットワーク構造に含み、かつ多種の相互作用を導入した PVA/poly(MAAc)-poly(AAm)-Fe<sup>3+</sup> gel の調製に成功した。特に、2 種のネットワークを含み、架橋剤の濃度を低くした Fe<sup>3+</sup> を含有するゲルは、多孔質な構造を持ち、含水率は 79.8% と関節軟骨に匹敵、圧縮応力は 16.0 MPa と関節軟骨を大きく上回ることが明らかとなった。当日は、元素分析による Fe<sup>3+</sup> の有無の確認や他の研究で報告されている高強度なハイドロゲルとの圧縮応力の比較についても発表する。

### 5. 参考文献

- 1) J. Li *et al.*, *J Mater Chem B*, **2014**, 2, 6708.
- 2) Norioka *et al.*, *NPG Asia Materials*, **2021**, 13, 34.
- 3) T. Nakajima, *Polym J*, **2017**, 49, 477-485.
- 4) D. Kobayashi *et al.*, *Polym J*, **2023**, 55, 163-170.
- 5) K. Fujimoto *et al.*, *ACS Macro Lett.*, **2022**, 11, 727-732.

## 等角多角形のマイクロプラスチックの開発と環境への流出\*

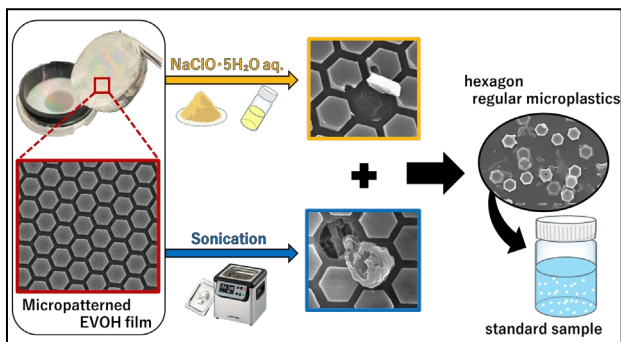
## Development and Controlled Generation of Equiangular Polygonal Microplastics.

澤柳 大悟 †

Daigo SAWAYANAGI

## 1. はじめに

プラスチックの生産量は世界にて年間4億トン以上であり、廃棄プラスチックの川・海洋への流出は世界的な問題である<sup>1)</sup>。また、長期間蓄積した廃棄プラスチックは、物理的ストレス、紫外線、酸化条件、微生物等の影響により徐々に劣化し、マイクロプラスチック(MP)やナノプラスチック(NP)へと変化することで<sup>2)</sup>、海流や食物連鎖を介した広範囲の環境への拡散や水生生物の体内蓄積が報告されている。近年では、その粒径だけでなく形状も、体内動態や蓄積部位に影響を与えることが示唆されている<sup>3)</sup>。しかしながら、従来のMP研究で使用される試料は、球状、繊維状、不均一な破片状が多い。特に、角を持つ試料については、形状やサイズを厳密に制御することが難しく、これらのMPのパラメータが体内動態や蓄積部位に与える影響への理解は不十分である。従って、再現性や統計的な比較のためにも、等角多角形のMPの標準試料が必要とされている。当研究室では、架橋構造を有するポリビニルアルコール(PVA)フィルム表面にマイクロパターンを転写し、次亜塩素酸ナトリウム五水和物( $\text{NaClO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )水溶液による酸化環境と超音波処理を組み合わせることにより、マイクロパターンの形状を維持したMPが発生することを報告している<sup>4)</sup>。



**Fig.1** Controlled generation of equiangular polygonal MP from EVOH films via a combined treatment of oxidation and sonication for preparation of standard sample.

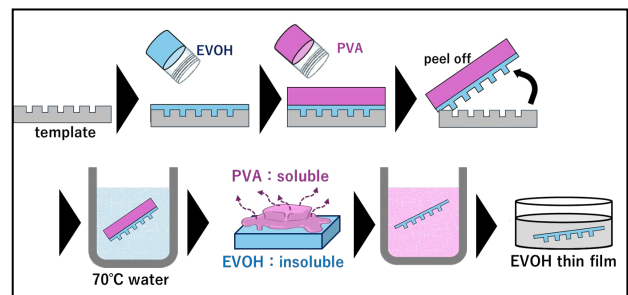
本研究では、表面にマイクロパターンを有するエチレン-ビニルアルコール共重合体(EVOH)フィルムが、酸化環境と超音波処理を組み合わせることにより、分解に伴いMPを生じることを確認した。さらに、EVOHにポリメタクリル酸(poly(MAAc))を含有させ、その含有量による分解への

影響などについて測定を行った。さらに、PVAの犠牲層を利用した膜厚制御が、フィルム表面やEVOH由来のMP発生数に及ぼす影響を検討し、等角多角形MPを大量に生じさせる条件を最適化するとともに、それらの形状について解析した(Fig. 1)。

## 2. 実験方法

表面にマイクロパターンを有するフィルムは、EVOH(ethylene 32mol%)をヘキサフルオロ-2-プロパノール(HFIP)またはジメチルスルホキシド(DMSO)に溶解させ、規則的なマイクロサイズの正六角形細孔を持つ基盤を用いたテンプレート法により調製した。EVOH-poly(MAAc)フィルムは、EVOH溶液にpoly(MAAc)混合率(0wt%, 10wt%, 20wt%)を加えて、48時間の熱架橋(135°C)により調製した。溶媒はフィルムの水浸漬により除去した。

EVOHの薄膜は、その膜厚の薄さにより、正六角形の細孔を持つ基盤から直接剥離することが難しい。よって、正六角形の細孔を持つ基盤に必要な量であるEVOH溶液を用いて薄膜を作製し、その後、薄膜の上にPVAの水溶液を流し込み、乾燥させることで、PVAの犠牲層を作製した。犠牲層であるPVAが十分な膜厚を有する為、EVOHとPVAからなる膜を基盤から簡単に剥離することができる。剥離後、水(70°C)に浸漬することで、PVA膜のみを溶解させ、EVOH薄膜を回収した(Fig. 2)。



**Fig.2** Preparation method of micropatterned EVOH thin films using a sacrificial layer of PVA.

分解条件として、 $\text{NaClO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 水溶液の調製濃度(0-50 mg/mL)を変化させ、また超音波処理(出力40 kHzの超音波洗浄機)の処理時間(0-120 min)を変化させた。各分解処理後、残存フィルムまたは溶液を回収し、フィルムの表面構造やMP発生数に及ぼす影響を分析した。分解前後のフ

\* 2025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

ィルムの熱重量測定(TG)や示差走査熱量測定(DSC)より、分解による熱特性の変化を評価した。核磁気共鳴装置(NMR)による測定より、EVOHの分解前後における構造変化を評価した。走査型電子顕微鏡(SEM)により、フィルムの表面を観察し、マイクロパターン形状変化、フィルム膜厚変化、MP発生数、MP収率について評価した。走査型プローブ顕微鏡(SPM)より、マイクロパターンおよび回収MPの高さを測定した。特に、発生したMPが正六角形を維持した状態であることに重点を置き、正六角形MPを多量に生じるフィルム調製条件および劣化条件の最適化について検討した。

### 3. 結果・考察

EVOHフィルムは、NaClO<sub>2</sub>・5H<sub>2</sub>O水溶液濃度(0-50 mg/mL)および分解時間(24h, 48h)に関連して重量が減少し、DSCより融点  $T_m$  および融解エンタルピー $\Delta H$  のピークの消失から結晶化度の低下が示唆された。NMR測定より、残存EVOHフィルムは分解の進行に従い、シジジオタクチック構造の割合が増加することが観察され、分解しやすい主鎖骨格の立体規則性の存在が示唆された。

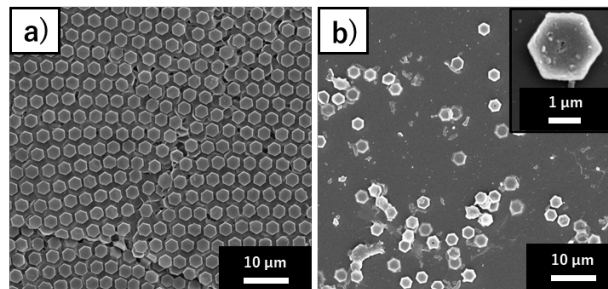
EVOHとpoly(MAAc)から構成される混合フィルムは、調製時のpoly(MAAc)含有量の増加に伴い、フィルム全体の膨潤・親水性の向上と結晶化度の低下が観察された。混合フィルムは、135°Cの熱処理によりヒドロキシ基とカルボキシ基の脱水反応に伴う架橋構造が導入されている。SEM観察より、NaClO<sub>2</sub>・5H<sub>2</sub>O水溶液においては、濃度3.125 mg/mLがMPの剥離に最適であった。一方、超音波処理においては、poly(MAAc)の混合率が10wt%のみMP剥離が生じ、処理時間60 minが最適であることが示唆された。しかしながら、MP剥離の痕跡がMP発生数と一致すると仮定して数え上げると、MPの発生は多くてもフィルム全体の0.02%に留まった(Table. 1)。表面のマイクロパターンが剥離する前に、フィルム自体が崩壊するためであると考えられる。

**Table. 1** Number and % of generated MP from EVOH-poly(MAAc) films.

EVOH-poly(MAAc) film	Generated MP (pieces/film)	% of generated MP (%)
poly(MAAc) 0wt%	254 ± 722	<b>0.00028</b>
poly(MAAc) 10wt%	12917 ± 2412	<b>0.014</b>
poly(MAAc) 20wt%	17446 ± 3532	<b>0.019</b>

そこで、PVAの犠牲層を利用したEVOHの薄膜を用い、フィルム自体の崩壊によるマイクロパターンの分離を利用したMPの調製方法を検討した。膜厚は使用するEVOH量に比例して減少し、EVOH 0.35 mgが成膜限界であることが観察されたため、以降はこの条件にて薄膜調製した(Fig. 3a)。この薄膜を、NaClO<sub>2</sub>・5H<sub>2</sub>O水溶液と超音波処理により分解することで薄膜全体が分解され、MPの懸濁液が回収された。これを透析および遠心分離により精製した

ところ、SEM観察から等角多角形MPの発生を確認した(Fig. 3b)。



**Fig. 3** SEM images of (a) EVOH thin film and (b) generated MP from the EVOH thin film after treatment of oxidation and sonication.

回収したMP形状のSEM観察より、NaClO<sub>2</sub>・5H<sub>2</sub>O水溶液3.125 mg/mLかつ超音波処理60 minの条件が、正六角形を維持しつつ薄膜からMPを発生させることが示唆された。発生したMPは1458万個の分散液(10 mL)として回収され、この数は薄膜全体に形成されるマイクロパターンの14%に相当する。この値は、Table. 1の手法による<0.02%と比較して700倍以上大きく、等角多角形のMPの標準試料としての応用が期待される。細孔を持つ基盤の形状を正方形に変更することで、同様の手法を用いて、正方形の形状を有するMPの調製にも成功している。

### 4. まとめ

PVAの犠牲層を利用したEVOH薄膜を調製し、マイクロパターンの形状を維持したMPを調製する手法を確立した。EVOHの薄膜を用い、NaClO<sub>2</sub>・5H<sub>2</sub>O水溶液(3.125 mg/mL)と超音波処理(40 kHz, 60 min)を組み合わせた分解条件により、最適な薄膜の破壊を誘導し、等角多角形のMPを大量に回収することができる。等角多角形のMPは分散液として回収され、1 mLあたり約150万個のMPを含有する。今後は、MPの回収方法をさらに精査し、MPの回収率の向上を目指す。また等角多角形のMPの標準試料のプロトタイプを作製し、生物を用いた体内動態や蓄積部位の評価を行う。

### 参考文献

- 1) C. G. Alimba et al., Environ Toxicol Pharmacol 68, 61 (2019).
- 2) M. A. Browne et al., Environ.Sci.Technol 45, 21, 9175–9179 (2011).
- 3) Md. R. J. Rakib et al., Environ. Sci. Technol 50 (7), 3318–3329 (2016).
- 4) H. Uchida et al., Polym J 56, 677 (2024)

## ジオール基を持つ高分子材料による動的な共有結合を介した

## ベンゾオキサボロール系薬剤の内包\*

Encapsulation of benzoxaborole-based drugs via dynamic covalent bonds  
using diol-containing polymeric materials

千葉 遼 †

Ryo CHIBA

## 1. はじめに

医薬品分野において、治療効果の最大化と副作用の低減は重要な課題である[1]。多くの薬剤は、経口投与時に吸収率の個人差や消化管内の低 pH 環境、消化酵素による分解の影響を受けやすい。また、特定の臓器や組織を標的とする薬剤においては、肝臓や腎臓などへの非特異的な薬物集積により毒性が生じる可能性がある[2]。これらの問題を解決する手法として、薬物を目的部位へ選択的に送達するドラッグデリバリーシステム(DDS)が注目されている。DDS は薬物の安定性を向上させるとともに、腫瘍治療などにおける正常細胞への毒性低減や、タンパク質・遺伝子・RNA などの新規治療薬の送達に有効である[3]。近年、刺激応答性を有するポリマーベースの DDS が盛んに研究されており[4]、腫瘍組織や虚血部位に特有な pH や活性酸素種の変化に应答する材料設計が報告されている[5]。

一方、薬剤として、ホウ素含有化合物であるベンゾオキサボロール系の化合物は、酵素活性部位への結合を介した阻害作用により、抗真菌活性や抗炎症活性を有することから医薬品分野で注目されている。実際にベンゾオキサボロール系の薬剤であるタバボロールやクリサボロールはアメリカ食品医薬品局(FDA)により承認されているが、これらベンゾオキサボロール系薬剤の薬効を十分に発揮させる DDS キャリアに関する基礎的研究の報告数は限られている。

当研究室では poly(GMA)(GMA : glycerol methacrylate)と poly(MEO<sub>2</sub>MA-co-OEGMA-co-MAAmBO)(MEO<sub>2</sub>MA : di(ethylene glycol)methyl ether methacrylate、OEGMA : (oligoethylene glycol)methyl ether methacrylate、MAAmBO : 5-methacylamido-1,2-benzoxaborole)の混合物による高分子キャリアが、クリサボロールやタバボロール、ベンゾオキサボロールなどのベンゾオキサボロール系薬剤を内包および放出できることを確認している。ベンゾオキサボロール系薬剤の内包および放出は、ベンゾオキサボロール基とジオール基の動的な共有結合に起因する。しかしながら、ゲル状態でのベンゾオキサボロール系薬剤の吸着・放出についての評価は不十分であった。

よって、本研究では poly(GMA)ゲルを調製し、ベンゾオ

キサボロール系薬剤の吸着と放出挙動について評価した。また、ベンゾオキサボロール系薬剤と poly(GMA)を所定の割合で、重水に置換したリン酸緩衝生理食塩水(PBS, pH 7.4)に溶かした。<sup>1</sup>H NMR の解析から、結合定数を算出した。

## 2. 実験方法

GMA のモノマーは、glycidyl methacrylate を水中で加水分解することで合成した(80°C)。これを GMA の 10wt%水溶液として保存した。GMA の構造は、<sup>1</sup>H 核磁気共鳴装置(<sup>1</sup>H NMR)により解析した。得られた GMA の水溶液を、メタノールに溶かした開始剤 4,4'-azobis(4-cyanovaleric Acid)(ACVA)および架橋剤 di(ethylene glycol)dimethacrylate (DEGMA)と混合し窒素ガスによる脱気を行った。その後、60°Cのオイルバスで 20 時間重合を行うことで調製した。また、得られた poly(GMA)ゲルを、水/エタノール(1/1 v/v)による透析を 3 日、水による透析を 3 日行い精製した。その後、乾燥機で乾燥し回収した(Fig. 1)。

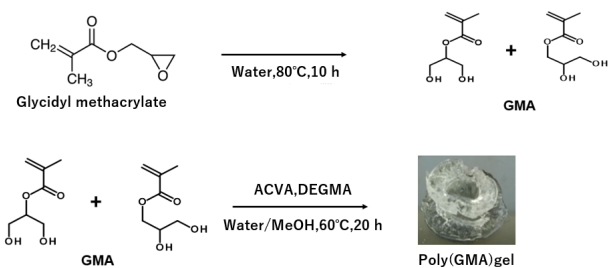


Fig. 1 Synthesis of GMA monomer and poly(GMA) gel.

吸着実験の実験条件として poly(GMA)ゲルを 100 mg バイアル管に取り、PBS に溶かしたベンゾオキサボロール系薬剤 1 mg/ml を 5 ml 加えた。更に 1M の水酸化ナトリウム(NaOH)水溶液を 500μL 滴下して 3 日静置した。上澄み液を可視紫外分光光度計(UV-Vis)により測定し、薬剤の吸着量並びに吸着率を算出した。また poly(GMA)の表面構造を、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて解析した。

放出実験の実験条件として、poly(GMA)ゲルを 100 mg バイアル管に取り、PBS に溶かしたベンゾオキサボロール系薬剤 1 mg/ml を 5 ml 加えた。更に 1M の NaOH を 500μL

\* 2025 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

滴下して1日静置し、別のバイアル管にゲルを移動した。

このバイアル管にPBSを5ml加え、一定時間後、上澄み液をUV-Vis測定により解析し、薬剤の放出量および放出率を算出した。また、ゲルを移動する前のバイアル管の溶液のUV-Vis測定も行い、薬剤の吸着量を算出した。この一連の操作を中性条件と塩酸によりpH3に調整した酸性条件で行った。

### 3. 結果・考察

Poly(GMA)ゲルとベンゾオキサボロールおよびタバボロールの吸着実験の結果をTable 1にまとめた。

Table 1 Adsorption amount (mg) and adsorption rate (%) of poly(GMA) gels for benzoxaborole-based drugs.

	Adsorption amount(mg)	Adsorption ratio(%)
Benzoxaborole	2.07	41.4
Tavaborole	2.8	55.9

これらの結果から poly(GMA) ゲル 1 g 当りの各ベンゾオキサボロール系薬剤の吸着量(mg)を算出すると、ベンゾオキサボロールの場合 20.5 mg、タバボロールの場合 27.7 mg であった。ベンゾオキサボロール系薬剤 5 mg を吸着するために必要な poly(GMA) ゲルの量(g)を算出すると、ベンゾオキサボロールの場合 0.24 g であり、タバボロールの場合 0.18 g であった。また各ベンゾオキサボロール系薬剤の吸着率は、ベンゾオキサボロールで 41.4%、タバボロールで 55.9%であった。タバボロール 5%溶液(Kerydin® 5%)が足爪白癬(爪真菌症)の治療薬に用いられており[6]、酵母、カビ、皮膚糸状菌に対して抗真菌活性が示されている。溶液の場合、薬剤の多くが患部にとどまらずに流れ出すことが懸念される。一方、ハイドロゲルの場合、内包された薬剤は患部にとどまり、継続的な薬剤の放出を実現することが期待される。次に、ベンゾオキサボロールとタバボロールの放出実験の結果をまとめた(Fig. 2)。

放出実験より、吸着したベンゾオキサボロール系薬剤が pH 7.4 の条件にて、継続的に放出されることが示された。また酸性条件にすることにより、pH 7.4 の条件よりも多く放出されることが明らかとなった。これは、ベンゾオキサボロール基とジオール基の動的な共有結合が、酸性条件では弱くなることが原因であると考えられる。また、poly(GMA)をタバボロールと混合し、フランツ型拡散セルを用いて薬物放出試験を行った。サンプル溶液とセルの間に透析膜(分画 3500)を挟み、poly(GMA)などの高分子が透過せず、ベンゾオキサボロール系薬剤のみが検出できるように工夫している。実際、高分子は透過しないことを UV-vis により観察している。PBS(pH 7.4)に溶解したベンゾオキサボロールの単独水溶液と比較し、poly(GMA)を混合した場合、ベンゾオキサボロールの放出速度が減少すること

が観察され、poly(GMA) ゲルの結果と矛盾しない。

当日は、ベンゾオキサボロール系薬剤とジオール基を有する化合物との結合定数についても発表する。

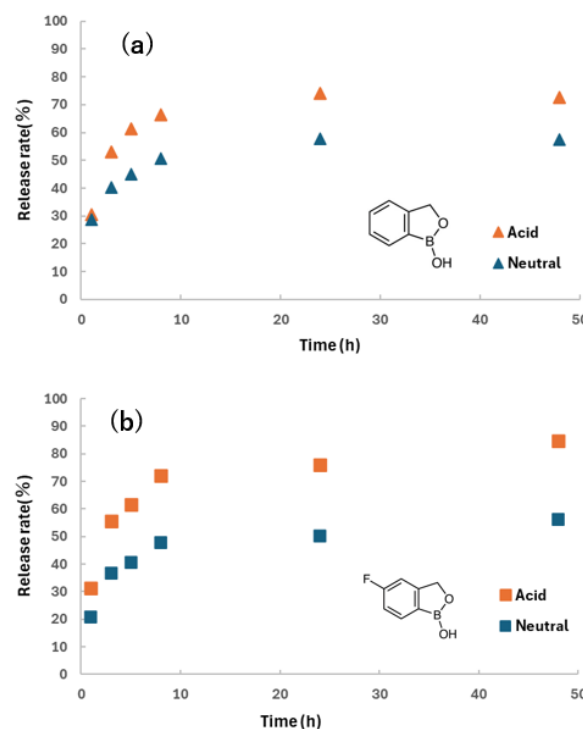


Fig 2. Release ratio of benzoxaborole (a) and tavaborole (b) from poly(GMA) gels at pH 7.4 and acid condition.

### 4. 結論と展望

以上の結果から、poly(GMA)からなる材料がベンゾオキサボロール系薬剤の内包と放出を制御できることが示唆された。Poly(GMA)ゲルは、原理的にはベンゾオキサボロール基を含有するすべてのベンゾオキサボロール系薬剤に適用することが可能である。今後の展望として、タバボロールやクリサボロールを内包した poly(GMA) ゲルの薬効について動物実験を行い、製品化を目指す。

### 5. 参考文献

- 1) Q. Chen *et al*, *Pharmaceutics* **2024**, 16(5), 674.
- 2) Yu Dang *et al*, *Smart Materials in Medicine* **2020**, 10-19.
- 3) Kwangjae *et al*, *Clin Cancer Res* **2008**, 14(5), 1310-1316.
- 4) J. Nicolas *et al*, *Chemical Society Reviews* **2013**, 42, 1147-1235.
- 5) E. Lee *et al*, *Journal of Controlled Release* **2005**, 103, 2, 405-418.
- 6) A. K. Gupta *et al*, *Expert Review of Clinical Pharmacology* **2016**, 9, 9, 1145-1152

## 軟体動物アメフラシの化学生態学研究\*

## Chemical Ecology on Japanese Sea Hare

中川 諒真†

Ryoma NAKAGAWA

## 1. はじめに

海洋に生息する軟体動物アメフラシは、二重の化学防御機構を備えている。一つ目は、外敵からの刺激に応じて放出する紫色のインクであり、二つ目は外皮に貯蔵している二次代謝産物である。前者の知見は集積されているものの、後者の成分には未解明の謎が多い。体内に蓄積されている化合物は、摂餌した藻類に応じて異なる。つまり、分布する地域によって餌となる藻類が変化するため、含まれる化合物も様変わりする。そこで、本研究では後者に焦点をあて、未調査区域であった静岡県御前崎市、愛知県知多郡、山形県鶴岡市および青森県八戸市産のアメフラシ類に対して成分解析を行った。そして、これらの地域に生きるアメフラシ類と餌となる藻類の関係性の解明を試みた。

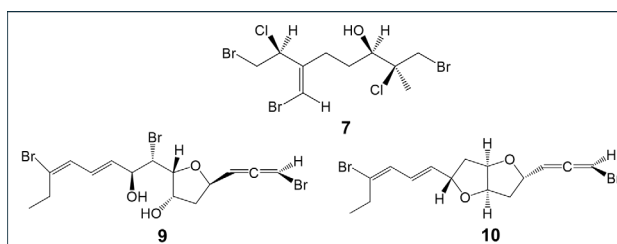
## 2. 二次代謝産物の単離と構造決定

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

## 2-1. 静岡県御前崎市産のクロヘリアメフラシ

化合物 1-13 を単離した。化合物 1-6 は新規ハロゲン化モノテルペン、8 はプロモアレノ構造をもつ新規アセトゲニンであった。また、既知化合物はそれぞれ、kurodainol (7)、omaezallene (9)、zagashimallene (10)、intricatetraol (11)、enshuol epoxide (12) および enshuol (13) と同定した (図 1)。化合物 1-7 のようなハロゲン化モノテルペン類は、紅藻ユカリやナミノハナから多数の報告がされている。また、化合物 9-11 は紅藻モツレソゾから単離され

ていた。他方、化合物 12 および 13 は当研究室が紅藻エンシュウソゾから単離したトリテルペンであった。このように、クロヘリアメフラシは様々な紅藻を摂餌することで

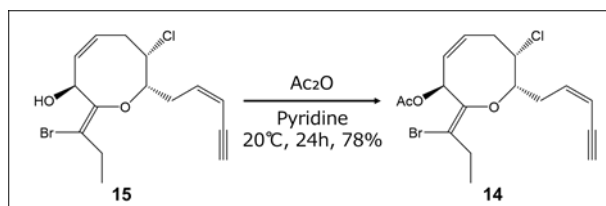


自らの身を守っていることが示唆された。

図 1. 既知化合物 7 および 9,10 の構造

## 2-2. 山形県鶴岡市今泉漁港産のミドリアメフラシ

化合物 14 および 15 を得た。このうち、化合物 14 は新規天然物であった。他方、化合物 15 は、14 のアルコール体である (3*Z*)-chondriol であった。化合物 14 の絶対立体配置を検討するために、15 のアセチル化を行った。化合物 15 は、紅藻ヒメソゾが生産する C15 アセトゲニンであったことから、今泉漁港産のミドリアメフラシはヒメソゾを



摂餌しているものと考えられる。

図 2. 新規天然物 14 およびアセチル化

## 2-3. 山形県鶴岡市加茂レインボービーチ産のアメフラシ

既知化合物である kumausallene (16) を単離した。化合物 16 は、紅藻ウラソゾが生産する C15 アセトゲニンであった。摂餌対象となったウラソゾには、形態的に類似しているものの化学的にはまったく異なる個体群 (ケミカルレース) が国内だけで 11 種確認されている。今回見出した

\* 2025 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

化合物 **16** は kumausallene 型であり、北海道に生育するウラボソからのみ報告されていた。しかし、山形県鶴岡市に生息するアメフラシから **16** を単離したことで、この地域にも北海道と同様のケミカルレースに属するウラボソが分布していることが示唆された。

#### 2-4. 青森県八戸市産のアメフラシ

化合物 **17-26** を単離した。化合物 **17-20** は新規 sabinene 型セスキテルペンであった。化合物 **17** および **18** は同じ平面構造をもつものの、NMR の化学シフトの比較によってジアステレオマーの関係にあることが示唆された。また、**19** および **20** はこれらの一部がメトキシ基に変化した構造であった。一方、化合物 **21** は過去に合成物として報告されていた。今回、天然物から単離したことは、生合成経路の一部を解明するのに役立つ知見となった。化合物 **22** は **21** の水酸基がメトキシ基に変化した新規 bisabolene 型セスキテルペンであった。既知化合物はそれぞれ、(E)- $\gamma$ -bisabolene-8,9-epoxide (**23**)、matobol B (**24**)、isolaureatin (**25**) および laureatin (**26**) と同定した (図3)。化合物 **23** と **24** は、当研究室がキクソソから単離したセスキテルペンであった。他方、化合物 **25** および **26** は、ウラボソから単離されていた。これらの結果から、青森県八戸市産のアメフラシはウラボソおよびキクソソを好んで摂餌し、二次代謝産物を体内に高濃度で蓄積していることが示唆された。

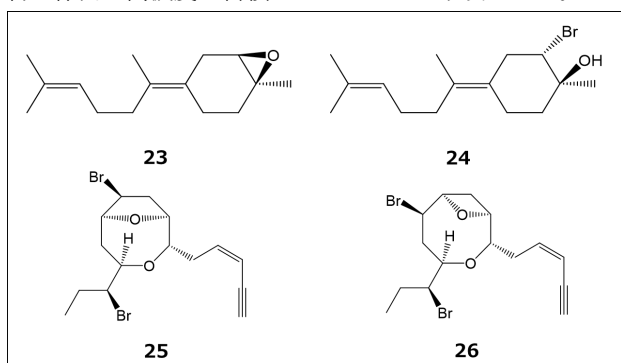


図3. 既知化合物 **23-26** の構造

#### 2-5. 愛知県知多郡産のアメフラシ

既知化合物である hydroxyacetyldictyolal (**27**)、4-hydroxydictyolactone (**28**) および dictyol J (**29**) を見出した。これらの化合物は、褐藻アミジグサ属が生産するジテルペンであった。一般に、アメフラシはソゾ属を摂餌することで、有機ハロゲン化合物を体内に取り込んでいる。しかし、知多郡のアメフラシはほかの地域とは摂餌対象が大きく異なり、褐藻アミジグサ類を好んで摂餌していることが

わかった。

#### 3. プラインシュリンブ幼生致死活性試験

ブラインシュリンブを用いた毒性試験は、環境毒性の評価・検討に使われている。くわえて、本試験の毒性は抗腫瘍活性と相関を示しやすいことが知られており、細胞毒性を検討するための指標でもある。そこで、取得した化合物 **1-29** を、活性試験に供した。その結果、プロモアレノ骨格をもつ化合物 **8-10** および **16** に強い毒性が認められた。

#### 4. まとめ

静岡県御前崎市でクロヘリアメフラシ、山形県鶴岡市今泉漁港でミドリアメフラシ、鶴岡市加茂レインボービーチ、青森県八戸市および愛知県知多郡でアメフラシをそれぞれ採集した。静岡県御前崎市産のクロヘリアメフラシから、新規ハロゲン化モノテルペン6種、新規アセトゲニン1種を含む総計13種の有機ハロゲン化合物を単離した。山形県鶴岡市今泉漁港産のミドリアメフラシからは新規天然物を単離したため、アセチル化によって絶対立体配置の検討を行った。また、加茂レインボービーチ産のアメフラシからは、北海道でしか報告例のない化合物を単離した。青森県八戸市産のアメフラシからは、新規セスキテルペン6種を含む総計10種を単離した。愛知県知多郡産のアメフラシから、総計3種の褐藻アミジグサ属由来の化合物を同定した。これらの結果から、軟体動物アメフラシは生息域に分布する紅藻および褐藻類を摂餌することで、自身の体を守る化学防御機構を備えていることがわかった。

#### 5. 謝辞

生物サンプルの分布調査および採集にご協力いただきました、金子賢介講師 (九州産業大学) および本間伸栄教諭 (山形県立加茂水産高等学校) に深謝致します。

#### 6. 業績

- 1) R. Fukada<sup>#</sup>, **R. Nakagawa<sup>#</sup>**, K. Yokoshima, M. Inafuku, M. Kumagai, T. Kamada, T. Ishii, Elucidation of a new snyderane-type sesquiterpene from Okinawan sea hare *Aplysia argus* and identification of their feeding targets, *Chem. Biodivers.*, 23, e03372, 2026. (<sup>#</sup>共同第一著者)
- 2) **中川諒真**・佐藤光将・石原志奈・鶴田智暉・西川慶祐・森本善樹・二村和視・石井貴広・鎌田昂 静岡県駿河湾で採集したクロヘリアメフラシ由来の新規ハロゲン化モノテルペンの構造と生物活性 第68回香料・テルペンおよび精油化学に関する討論会.

## 紅藻ソゾを対象とした新規含ハロゲン二次代謝産物の探索\*

Isolation and Structure Elucidation of Halogenated Secondary Metabolites from the Red Algae *Laurencia* spp.

三輪龍英†

Tatsuhide MIWA

## 1. 緒言

紅藻ソゾはイギス目のフジマツモ科に属し、日本では北海道から沖縄県にかけての浅海に広く分布している。最近、所属研究室による継続した野外調査から、亜熱帯域である沖縄県本島には、未記載種を含むソゾが数多く生育していることが判明した。ソゾ由来の二次代謝産物の多くは塩素や臭素などのハロゲン原子を含有する。その中でもテルペン類は疎水性が高く、海藻表面層に滞留して着生阻害効果を発揮している。ソゾには同種であっても採集場所に応じて異なる化合物を生産する種が存在するため、各分布域での網羅的な成分解析が必要となる。本研究では、沖縄県および三重県で採集した4種の藻体から新規含ハロゲン化合物を単離・構造決定し、ムラサキイガイ (*Mytilus galloprovincialis*) に対する足糸形成阻害活性およびブラインシュリンプ (*Artemia salina*) 幼生致死活性を評価した。

## 2. 紅藻ソゾの採集と同定

沖縄県うるま市でヨナグニソゾ (*Laurencia* cf. *yonaguniensis*)、フクレソゾ (*L. mariannensis*) およびアカソゾ (*L. dendroidea*) を、三重県志摩市でエンシュウソゾ (*L. omaezakiana*) をそれぞれ採集した。山岸幸正教授 (福山大学) の指導の下、各種藻体の形状とサクランボ小体を光学顕微鏡で観察した。さらに *rbcL* 遺伝子の塩基配列から種を同定した。藻体の標本と顕微鏡観察下のサクランボ小体の一例を図1に示す。

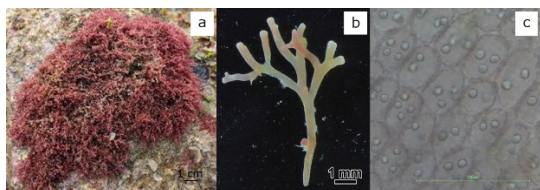


図1. 沖縄県うるま市産のヨナグニソゾ

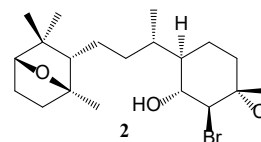
(a: 藻体, b: 枝拡大, c: 最外皮層細胞とサクランボ小体)

## 3. 二次代謝産物の単離と構造決定

各種藻体をメタノール抽出した後、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 (*n*-ヘキサン/酢酸エチル系) で、5画分に分画した。その後、分取用 TLC およびフラッシュカラムクロマトグラフィーを用いて化合物を単離し、各種機器分析と化学合成により、各化合物の構造を決定した。

## 3-1. 沖縄県うるま市産ヨナグニソゾ由来天然物

ヨナグニソゾから新規の含臭素 obtusane 型ジテルペンである化合物 **1** (dolabellol B) および既知化合物 **2** を単離した (図2)。化合物 **1** の絶対立体配置を決定するために、再結晶により **1** の単結晶を取得し、単結晶 X 線構造解析を実施した。一方、化合物 **2** は **1** と同様の含臭素 obtusane 型骨格を有する既知の dolabellol A であった。

図2. Obtusane 型ジテルペン **2** の化学構造

## 3-2. 沖縄県うるま市産フクレソゾ由来天然物

フクレソゾから化合物 **3-6** を単離した。化合物 **3-6** はすべて既知であり、それぞれ *cis*-maneone D (**3**)、isomaneone B (**4**)、rearranged snyderol I (**5**) および luzodiol (**6**) であった。なお、**6** は過去にリュウキュウソゾから単離されたと報告されていたが、実際にはフクレソゾ由来であった可能性が高い。なぜなら我々の最新の報告でリュウキュウソゾの網羅的成分解析を行った結果、化合物 **6** は含まれていなかったからである。フクレソゾはしばしばリュウキュウソゾに絡まりながら成長するため、一見して別種と区別がつきにくいことも原因と考えられる。

\*2025 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

### 3-3. 沖縄県うるま市産アカソゾ由来天然物

アカソゾから化合物 **7-10** を単離した。化合物 **7-10** はすべて既知物であり、それぞれ deschloroelatul (**7**)、cartilagineol (**8**)、(Z)-10,15-dibromo-9-hydroxychamigra-1,3(15),7(14)-triene (**9**) および obtusol (**10**) であった。

### 3-4. 三重県志摩市産エンシュウソゾ由来天然物

エンシュウソゾから化合物 **11-13** を単離した (図3)。Enshuol epoxide (**11**) はエポキシドをもつ新規含臭素トリテルペンであった。酸性または水中中性条件の 5-*exo* 環化により、**11** を既知天然物である enshuol (**12**) へ変換し、NMR の化学シフトおよび比旋光度を比較することで **11** の相対および絶対配置を決定した (図4)。また、化合物 **13** は既知物の 15,16-anhydrothyriferol (**13**) であった。

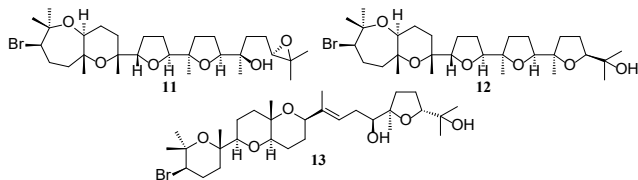


図3. エンシュウソゾ由来天然物 **11-13** の化学構造

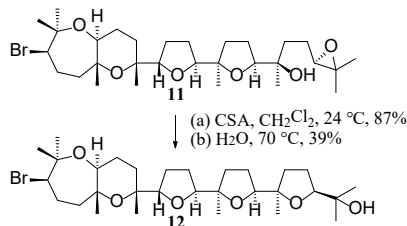


図4. 化合物 **11** の 5-*exo* 環化による **12** への誘導

### 4. ムラサキイガイに対する足糸形成阻害活性の評価

当研究室が開発した試験法を用いて、化合物 **1**、**2**、**11-13** のムラサキイガイに対する足糸形成阻害活性を評価した。ウェブロン紙製 (1×20 cm<sup>2</sup>) のサンプル区および対照区を作製し、ムラサキイガイを両区域の境界上に固定した。遮光・流水条件下の大型水槽内で3時間足糸を形成させ、対照区内に形成した足糸の本数を計測することで各種化合物 (0.16 μmol/cm<sup>2</sup>) の阻害率を算出した。ポジティブコントロールには laurinterol を用いた。試験に供した化合物は全て 80%以上の阻害率を示した。中でも、化合物 **1** の阻害率が最も顕著 (98%) であった。また3種のトリテルペンは 90%以上の阻害率を示した。これらの生物活性には新規性と進歩性が認められたため、特許出願した。

### 5. プラインシュリンプ幼生致死活性の評価

本研究で見出した化合物 (**1-13**) の活性を評価した。プラインシュリンプの幼生をふ化させた容器に、化合物 **1**、**2** および **7-10** は 1.0 μg/mL、**3-6** は 2.0 μg/mL、**11-13** は 10.0 μg/mL の濃度でそれぞれ添加し、24 時間経過後、致死個体数と生存個体数を計測することで致死率 (%) を算出した。その結果、**7** が最も顕著な活性を示し (LC<sub>50</sub> 1.0 μg/mL)、トリテルペン 3 種は弱程度の活性を示した。

### 6. まとめ

新規化合物 **1** を産生する藻体は、形態観察および塩基配列から、過去に一例しか報告されていなかったヨナグニソゾであった。ヨナグニソゾ、フクレソゾ、アカソゾおよびエンシュウソゾから、総計 13 種の化合物を単離・構造決定し、この内の 2 種が新規化合物であった。Obtusane 型ジテルペンの類縁体は、過去にアメフラシなどから単離された報告があり、化合物 **2** は熊本県天草市産のタツナミガイから見出されていた。本実験で化合物 **1** と **2** を紅藻ソゾから見出したことで、タツナミガイは微細藻類だけでなく、大型海藻であるソゾも摂餌対象としている可能性が示唆された。ムラサキイガイに対する足糸形成阻害活性試験では、試験に供したすべての化合物が低濃度で有望な活性を示した。

### 謝辞

本研究の一部は大阪公立大学 大学院理学研究科との学術交流協定により実施した。また、研究で扱った藻体の同定では、山岸幸正教授 (福山大学) にご協力いただいた。この場を借りて感謝申し上げる。

### 業績

- 1) **T. Miwa et al. Chem. Biodiversity** **2025**, *22*, e202403326.
- 2) **T. Miwa et al. Tetrahedron** **2025**, *181*, 134686.
- 3) T. Tsuruta, **T. Miwa et al. Org. Lett.** **2025**, *27*, 3489–3494. (表紙選出) (Synfacts 誌に選定)
- 4) 鎌田昂・小土橋陽平・長田大輝・**三輪龍英**・深田峻介 新規テルペン類及びそれを含有する組成物、水棲汚損生物の付着防止剤及び足糸形成阻害剤、バイオフィルム付着防止剤、並びに、水中又は水上施設 2025. 3. 26.

### 3. 機器利用状況

#### 1. 学内利用状況

令和7年度は、計1294件（機器利用した研究室数: 15研究室）の学内機器利用がありました。

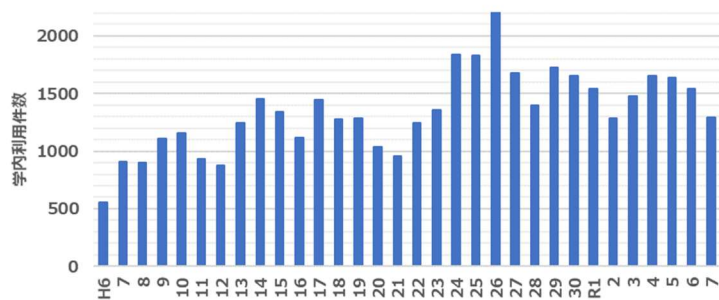
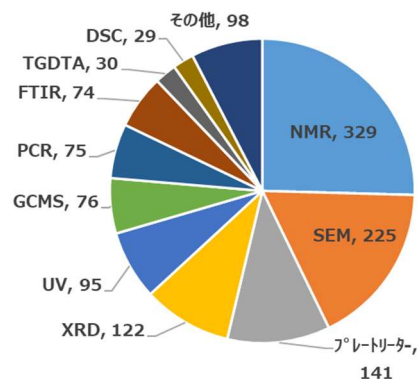


図1 (a) 学内利用件数の推移



(b) 機器別利用件数

#### 2. 学外利用状況

令和7年度は、計144件（機器利用した事業所数: 36事業所）の学外機器利用がありました。

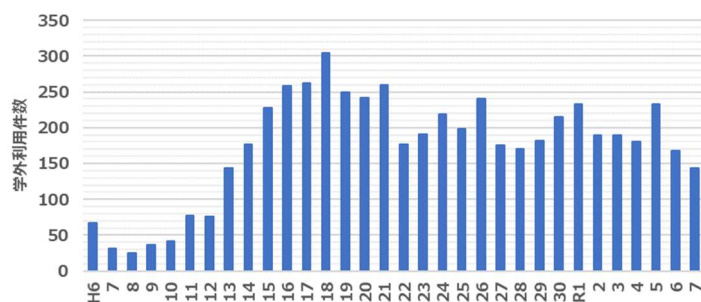
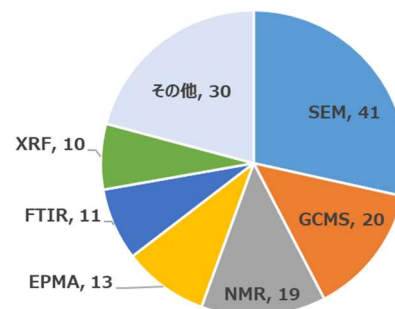


図2 (a) 学外利用件数の推移



(b) 機器別利用件数

## 4. 機器分析講座

静岡理科大学 先端機器分析センターでは、平成4年度から、学内の研究者や学生だけでなく、地域の技術者を対象とした機器分析講座を開催しております。当センターでは昨年度新たにサーモフィッシャーサイエンティフィック社製 iCAP PRO XP DUO を導入いたしました。本装置の特徴および操作方法への理解を深めていただくため、サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社の佐藤様を講師としてお招きし、「ICP 発光分光分析の実践」と題して、講義と実習を合わせた講習を実施しました。

日時	令和7年9月17日（水） 10時00分-16時00分
会場	静岡理科大学 先端機器分析センター201室
講師	サーモフィッシャーサイエンティフィック(株) 佐藤 舞 氏
参加	学外参加者 9名/学生 3名

講義では、ICP 発光分光分析の測定原理からサンプル調製にいたるまで幅広い内容をご解説いただきました。基本的な測定方法に加え、測定の際に注意すべき各種干渉や、その発生時に取るべき対策についても具体的にご説明いただきました。また、試料の特性に応じた適切な前処理方法や注意点についてもご紹介いただきました。

続いて実習では、「iCAP PRO XP DUO」を用いて、実際に測定と解析を行いました。特に干渉が発生しやすいハイマトリックス試料を測定することで、解析における留意点を理解していただきました。さらに、このような試料の測定に有効な内部標準法による測定事例もデモンストレーションしていただきました。参加者からは、装置に対する理解が一層深まったとの声が多く寄せられ、大変好評をいただきました。



講習会当日の様子

## 編集後記

2025 年度版の利用報告書をお届けします。ここ数年問題となっている装置の老朽化対策の一環として、年度末に XRD 装置を更新しました。本原稿作成時点 (4 月 14 日) では外部要因によりまだ稼働できておりませんが、ぜひ多くのご利用をお願い致します。

個人的な件ですが、年末・年度末に入院・手術をしました。筆者の界限 (有機金属化学、山本明夫先生の関連研究室) では、55 歳くらいで何らかの病気をするケースがままあり、偶々ですがのっかってしまったかな、と思っています。最近ハビリも兼ねて大学構内の散策を再開し、野花を眺めています。右写真はキュウリグサ (胡瓜草) です。薄青色の小さな花を咲かせますが、特徴的な花粉の形状をしています。興味のある方はセンターまでどうぞ。

本センターは利用者の皆様に支えられて運営されています。今後ともご支援のほどよろしくお願い申し上げます。



小泉

本年度も、先端機器分析センターをご利用いただき、誠にありがとうございました。着任から2年が経過し、装置の操作支援にとどまらず、分析条件の検討や測定結果の解釈に関するご相談にも対応する機会が増え、センターとして提供できる支援の幅が広がってきたことを実感しております。また、本年度は多目的 X 線回折装置 (XRD) の更新を3月に実施し、4月より運用を開始する予定です。これにより、従来以上に幅広い分析ニーズに対応できる体制が整ったと考えております。一方で、機器の安定稼働や効率的な運用、より高度な技術支援体制の構築など、今後取り組むべき課題も多くあります。引き続き、機器管理の充実と技術力の向上に努めるとともに、皆様にとって利用しやすく、有意義な分析環境の提供を目指してまいります。今後とも、先端機器分析センターをどうぞよろしくお願い申し上げます。

菅澤



静岡理科大学・先端機器分析センター

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

TEL: 0538-45-0175

e-mail: [kiki@sist.ac.jp](mailto:kiki@sist.ac.jp)

〒437-8555 静岡県袋井市豊沢 2200-2