

# F-01 重合性官能基を有する第一級アミン化合物の合成

(鈴鹿高専生物応用化学科)

○南川瑞稀・永井彩弥加・中川優芽・古田大輔・淀谷真也

キーワード：重合開始剤、4-pentene-1-amine、4-vinylbenzylamine

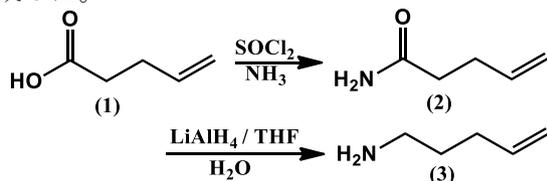
## 1. 緒言

N-Carboxyanhydride(NCA)を用いたポリ-L-アミノ酸の合成法である NCA 法において、塩基性の第一級アミンを重合開始剤として用いると、得られたポリ-L-アミノ酸の末端に開始剤が結合することが知られている。この重合の際に重合性官能基を有する第一級アミン化合物を用いることで末端に重合性官能基を有するポリ-L-アミノ酸を合成することができる。得られたポリ-L-アミノ酸はさらに末端基を重合することのできるマクロモノマーとして用いることができ、汎用高分子との共重合によって得られるポリマーは新規材料として期待できる。先行研究では市販の化合物を開始剤として用いてマクロモノマーの合成を試みたが、本研究では、マクロモノマーの重合性を調査するために、重合性官能基とアミノ基の間にスペーサーとしてメチレンやフェニレンを導入した化合物を合成することを目的とする。

## 2. 実験

### (I) 4-Pentene-1-amine の合成

100ml 三口フラスコに 4-Pentenoic acid(1)と塩化チオニルを所定量加え、酸塩化物に誘導した。その後、アンモニアガスをバブリングによって加え、アミド(2)を合成した。次に、水素化アルミニウムリチウムを用いて還元することで開始剤である 4-Pentene-1-amine (3)を合成した。

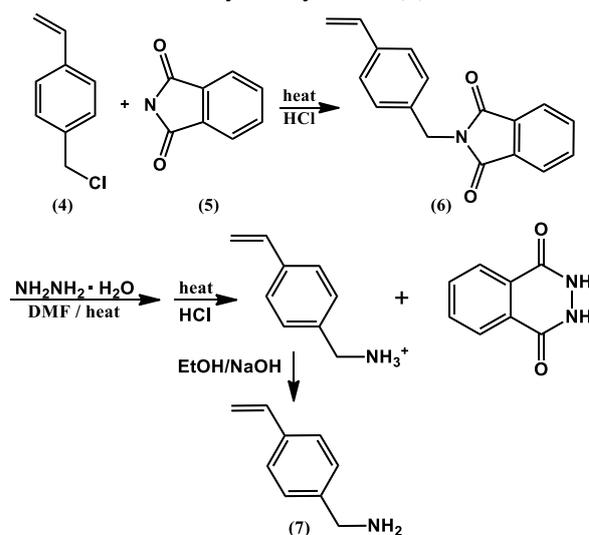


Scheme1 4-Pentene-1-amine(3)の合成

### (II) 4-Vinylbenzylamine の合成

100ml 三口フラスコに 4-Vinylbenzyl chloride(4)とフタルイミド(5)を所定量加え 50°Cで攪拌し、化合物(6)を合成した。次に、

合成した化合物(6)にヒドラジン-水和物を加え還流し、最後に塩酸を加えて還流することで、副生成物と 4-Vinylbenzylamine(7)を分離した。



Scheme2 4-Vinylbenzylamine(7)の合成

## 3. 結果と考察

実験(I)で合成された化合物について  $^1\text{H-NMR}$ 、FT-IR、GC-MS を用いて構造解析を行った。その結果、 $^1\text{H-NMR}$  より 5.9ppm と 5.1ppm 付近にビニル基、2.1ppm、1.6ppm 付近にメチレンに起因するシグナルが観察されたこと、FT-IR より  $1500\text{cm}^{-1}$  付近にアミノ基の N-H 変角振動に起因した吸収スペクトルが確認できたこと、さらに、GC-MS より目的化合物由来のフラグメントイオンピークが観察されたことから、4-Pentene-1-amine(3)の合成が確認された。

次に、実験(II)で合成された化合物について  $^1\text{H-NMR}$  スペクトルを測定したが、目的化合物に起因したシグナルは確認できなかった。この原因として、一段階目の反応率が非常に低く、また、化合物(6)の純度が低い状態で二段階目の反応を行ったことが考えられる。今後は、化合物(6)を単離、精製したのちに 2 段階目の反応を行うことを検討している。

お問い合わせ先

氏名：淀谷真也

E-mail：yodoya@chem.suzuka-ct.ac.jp

## F-02 PBLG マクロモノマーの合成に用いる開始剤の検討

(鈴鹿高専生物応用化学科)

○永井彩弥加・中川優芽・南川瑞稀・古田大輔・淀谷真也

キーワード：NCA、5-Hexen-1-amine、マクロモノマー

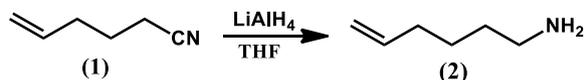
### 1. 緒言

N-Carboxyanhydride(NCA)を用いたポリアミノ酸の合成法である NCA 法において、塩基性第一級アミンを開始剤として用いて重合を行うと、得られたポリ-L-アミノ酸の末端に開始剤が結合することが知られている。当研究室では、この合成法より得られた末端に重合性官能基を有するポリ-L-アミノ酸をマクロモノマーとして汎用高分子との共重合体を合成し、新機能性材料としての有用性を検討することを目的として研究を進めている。そこで本研究では、開始剤として 5-Hexen-1-amine を合成し、それを用いて Poly- $\gamma$ -Benzyl-L-Glutamate(PBLG)マクロモノマーを合成することを目的とした。

### 2. 実験

#### (I) 開始剤の合成

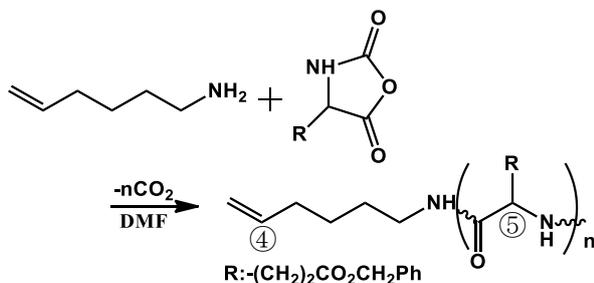
5-Hexenenitrile(1)を  $\text{LiAlH}_4$  を用いて THF 中で還流させ還元し、アミン化合物へ誘導した。生成物はジエチルエーテルで抽出し、エバポレーターで濃縮させて目的生成物である 5-Hexen-1-amine(2)を単離した。



Scheme1 5-Hexen-1-amine(2)の合成

#### (II) PBLG マクロモノマーの合成

300mL のセパラブルフラスコをベーキングして窒素置換したのちに NCA を入れ、脱水 DMF(尿素 0.1M 含有)を加えて溶解させた。そこに脱水 DMF に溶解させた開始剤(2)を加え 15 分間反応させた。最後に、エバポレーターで濃縮し、貧溶媒としてメタノールを用いて再沈殿させ、PBLG マクロモノマーを合成した。



Scheme2 PBLG マクロモノマーの合成

### 3. 結果と考察

実験(I)で合成した開始剤(2)の  $^1\text{H-NMR}$  スペクトルを Fig.1 に示す。5.0ppm と 5.8ppm 付近にビニル基、1.2~2.8ppm 付近に側鎖の 8H 分のメチレンに起因するシグナルが観察された。この結果より①~③のように帰属することができ、5-Hexen-1-amine(2)の合成が確認された。

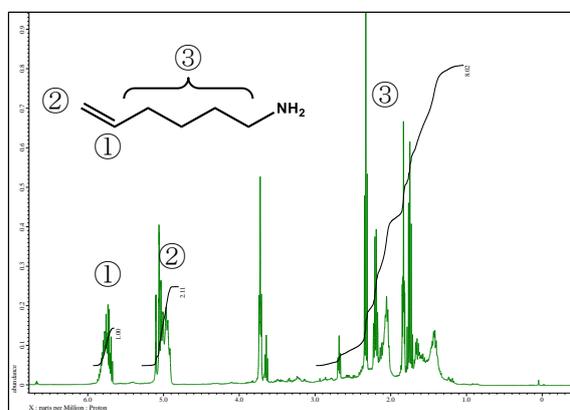


Fig.1 開始剤(2)の  $^1\text{H-NMR}$  スペクトル

実験(II)では開始剤(2)を用いて NCA の重合を試みた。得られた PBLG マクロモノマーの分子量は Scheme2 において開始剤に起因したメチンプロトン④と繰り返し単位に起因したメチンプロトン⑤の  $^1\text{H-NMR}$  スペクトルより、それぞれの積分値の比が 1:40 であったことから、数平均重合度は 40 であり、数平均分子量は約 8800 であると決定した。

先行研究より分子量が数千のマクロモノマーでは単独重合は進行せず、共重合においても仕込み組成に限らず、マクロモノマーの組成は 10%未滿しか導入されないことが確認されている。本研究で合成されたマクロモノマーは先行研究のものとは比べ、末端の二重結合と PBLG 間のメチレン鎖を長くなっている。このことによって、マクロモノマーの単独重合、共重合の挙動にどのような違いがみられるのかを今後調査する。

お問い合わせ先

氏名：淀谷真也

E-mail : yodoya@chem.suzuka-ct.ac.jp

(鈴鹿高専生物応用化学科)

○中川優芽・永井彩弥加・南川瑞稀・古田大輔・淀谷真也

キーワード：NCA，マクロモノマー，ポリ-L-アミノ酸

## 1. 緒言

N-Carboxyanhydride(NCA)を用いた NCA 法において、塩基性の第1級アミンを開始剤に用いて重合を行うと、得られたポリ-L-アミノ酸の末端に開始剤が結合することが知られている。当研究室では末端に重合官能基を有するポリ-L-アミノ酸をマクロモノマーとして用いて、汎用高分子との共重合体を合成し、タンパク質とプラスチックをハイブリッド化した新規材料を開発することを目的に研究を行っている。

先行研究において平均分子量 3000 程度のマクロモノマーを用いると如何なる仕込み比においても、マクロモノマー：スチレンの共重合体中の組成比が 3:25 になることが確認された。本研究ではマクロモノマーの分子量制御の条件を確立し、共重合体中のマクロモノマーの組成を増加させる方法を検討した。

## 2. 実験

## (I) NCA の精製

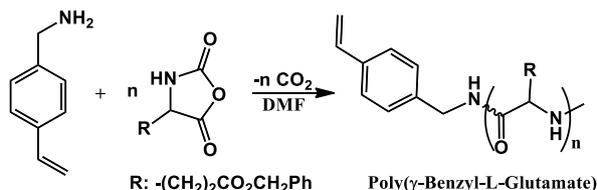
ナス型フラスコ(1L)中でNCAの結晶 100g が完全に溶解するまで、60°Cに加熱しながら酢酸エチルを加えた。その後、わずかな溶け残りをろ過で取り除き、ろ液をエバポレーターで濃縮した。濃縮液に貧溶媒としてヘキサンを添加し、白色固体を析出させ、さらに氷冷し再結晶を行った。得られた結晶はろ過により分離し、減圧乾燥させた。

## (II) マクロモノマーの合成 (Scheme1)

セパラブルフラスコ(500ml)に、スターラーチップを入れ、装置内をベーキングした後に窒素置換した。そこに、モノマーとして  $\gamma$ -Benzyl-L-Glutamate-N-Carboxyanhydride( $\gamma$ -BLG-NCA)、溶媒として脱水 DMF(尿素 0.1M 含有)、開始剤として脱水 DMF に Allylamine(1)を溶解させて調整した開始剤溶液を加えて重合を開始した。重合は室温で行い、開始剤：モノマー濃度比を 1:5 とし、重合時間 15 分後に停止剤として塩化アセチルを添加し、重合を停止した。重合溶液はエバポレーターで濃縮し、液量の 5 倍量のメタノールを貧溶媒に用いて、再沈殿により精製した。得られた PBLG マクロモノマーをガラスフィルターで吸引ろ過し、シャーレに移して減圧乾燥させた。

また、上記と同様の条件を用いて、開始剤に 4-Vinyl Benzyl amine(2)を用いた場合と 4-Vinyl

Benzyl amine(3)を 0.7 倍量用いた場合についてマクロモノマーの合成を行った。



Scheme1 開始剤(3)によるマクロモノマーの合成

## (III) 分子量の測定

合成したマクロモノマーの分子量を TOF-MS、GPC、<sup>1</sup>H-NMR で測定した。GPC の検量線は標準物質にポリスチレンを用いた。

## 3. 結果と考察

開始剤(1)~(3)を用いて合成したマクロモノマーの分子量を Table 1 に示す。

Table 1

	TOF-MS	GPC	NMR
(1)	1650	1500, 5390	7200
(2)	1700	1540, 4700	2800
(3)	1800	1700	1800

Table 1 の結果より開始剤(1)、(2)を用いた場合、GPC の溶出曲線は 2 峰性となり非常に分子量分布が広がった。

開始剤(3)を用いて場合、全ての測定法において類似した分子量が得られ、GPC より分子量分布も比較的狭いことが確認されたため、この条件を用いてマクロモノマーの大量合成を行った。その結果、分子量は 1800 程度のポリマーが得られ、分子量制御の再現性は確認できたが重合率が悪く、収率は非常に低くなった。

よって、再度スケールを変更して合成を行い、安定した収量で、1800 程度の分子量のマクロモノマーを再現性良く合成できる条件の検討を行う。また、その条件で合成したマクロモノマーを用いて単独重合、共重合を行い、タンパク質とプラスチックをハイブリッド化したポリマーの合成を目指す。

お問い合わせ先

氏名：淀谷真也

E-mail：yodoya@chem.suzuka-ct.ac.jp

# F-04 ポリ-L-アミノ酸マクロモノマーの重合条件の確立

(鈴鹿高専生物応用化学科)

○古田大輔・永井彩弥加・中川優芽・南川瑞稀・淀谷真也

キーワード：RAFT 重合、マクロモノマー、4-vinylbenzylamine、開始剤

## 1. 緒言

当研究室では生分解性や生体親和性を有するポリ-L-アミノ酸と耐久性、加工性を有する汎用性高分子を共重合することによって、環境低負荷、生体親和性、加工性に優れた新規材料の開発を目標に研究を行っている。本研究ではポリ-L-アミノ酸と汎用高分子を共重合する際の重合条件の検討を行った。共重合はモノマーとしてスチレン（市販品）と本研究により合成した Poly- $\gamma$ -Benzyl-L-Glutamate(PBLG)マクロモノマーを用いた。重合法には RAFT 重合 (Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer Polymerization : RAFT) を用いて重合条件の検討を行った。

## 2. 実験

マクロモノマーを導入する二重結合の重合性を検討するために実験(I)と(II)を行った。また、得られたマクロモノマーの共重合を実験(III)で、ポリマー開始剤の合成を実験(IV)で行った。

### (I) 2-Methyl-3-buthylamine の RAFT 重合

モノマーに 2-Methyl-3-buthylamine、溶媒に *N,N*-dimethylformamide(DMF)、開始剤に 2,2'-Azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitrile)(ADVN)、RAFT 剤に Cyanomethyl methyl(phenyl)carbamodithioate(CMDC)を用いた。モノマー濃度は 2mol/l、モノマー/開始剤濃度比は 50:1、開始剤/RAFT 剤濃度比は 5:1 に調整し 60°C で所定時間反応させた。

### (II) 4-Vinylbenzylamine の RAFT 重合

(I)と同様の条件でモノマーに 4-Vinylbenzylamine(VBA)を用いて RAFT 重合を行った。得られたポリマーは貧溶媒にアセトンを用いて再沈殿を行い精製し、GPC、TOF-MS を用いて分子量を決定した。

### (III) スチレンとマクロモノマーの RAFT 重合

モノマー濃度 0.05mol/l、スチレンとマクロモノマー(1)の仕込み組成比を 1:1 とし、(I)と同様の条件で RAFT 重合を行った。

(IV) Poly-VBA を開始剤に用いた NCA の重合  $\gamma$ -BLG-N-Carboxyanhydride(NCA)と(II)で合成した Poly-VBA(PVBA)中のアミノ基のモル比が 5:1 になるように、溶媒として DMF (尿素 0.1M 含有)を用いて調整し、50°C で所定時間反応させた。

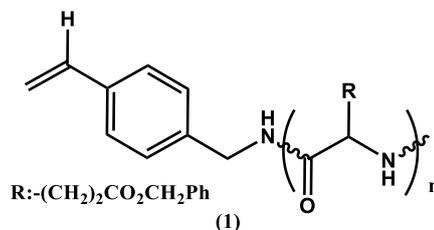
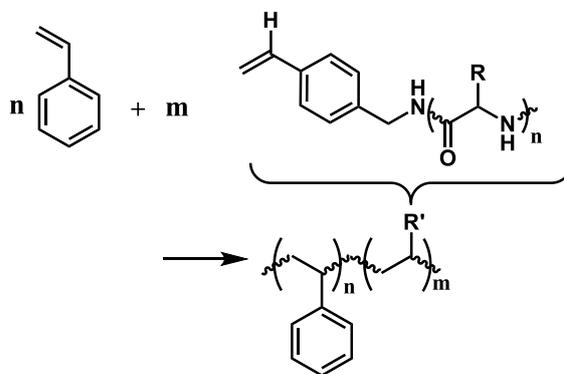


Fig.1 マクロモノマー(1)の構造



Scheme1 スチレンとマクロモノマー(1)の共重合

## 3. 結果と考察

実験(I)の RAFT 重合では、反応後の溶液を如何なる溶媒に加えても沈殿は析出せず、ポリマーを得ることができなかった。その原因として、アリル基の共鳴構造による生長ラジカルの安定化が考えられる。このことから、マクロモノマーの開始剤としてアリル系のアミノ化合物は適していないと考えられる。

一方、実験(II)の VBA の RAFT 重合は進行し、再沈殿によりポリマーが得られた。分子量は TOF-MS では約 5700(bar MW)、GPC では約 4700(STD polystyrene)という類似した結果を得ることができた。また、TOF-MS の測定結果より側鎖のアミノ基が残存していることが確認できた。

実験(III)と実験(IV)については現在進行中であり、得られたポリマーを再沈殿により精製し、GPC、TOF-MS を用いて分子量を決定する。

お問い合わせ先

氏名：淀谷真也

E-mail : yodoya@chem.suzuka-ct.ac.jp

# F-05 ワイブル分布関数を用いた1次反応における反応次数の確認

(佐世保高専物質工学科) ○長田秀夫

キーワード：ワイブル分布関数，反応速度，1次反応，最小2乗法

## 1. 緒言

実験による反応次数の決定は、反応次数をある値（整数）に仮定して微分型反応速度式を積分し、線形化した反応物濃度の反応時間依存性を順次調べることによって行われる。この方法では、反応工学のように反応次数が整数ではなくても許容される場合には対応ができない。あるいは、反応物濃度の反応時間依存性の曲線を実験者自身が描きその曲線を図上で微分して反応速度を求める。求めた反応速度と反応物濃度の関係から反応次数を決定する。この方法では、曲線や図上微分のやり方に実験者による違いが現れる可能性が排除できない。さらに、得られた反応速度の精度も十分とは言えない。

信頼性工学では、あるアイテムが時間  $(t)$  までに故障しない割合を信頼度  $(R(t))$  と呼んでいる。さらに、この信頼度の時間依存性は次式のワイブル分布関数で表されることがよく知られている。

$$R(t) = \exp\{- (t/\eta)^m\} \quad (1)$$

ここで、 $\eta$  および  $m$  はパラメータである。もし、アイテムを反応物、故障したアイテムを反応した反応物と置き換えることができれば未反応率はワイブル分布関数で表すことができる。しかし、このような研究はこれまでに報告されていない。

本研究では、代表的な1次反応（擬1次反応）である塩酸による酢酸エチルおよびショ糖の加水分解反応を例として反応結果にワイブル分布関数を適用して反応次数が決定できるかについて検討した。

## 2. 実験

### 2.1 塩酸を用いた酢酸エチルの加水分解反応

塩酸を用いた酢酸エチルの加水分解反応は回分型反応器を用いて行った。酢酸エチルの初濃度を  $0.2 \text{ mol/L}$ 、触媒である塩酸の濃度を  $0.1 \text{ mol/L}$  として反応を開始した。反応開始後所定の時間間隔で反応溶液を採取し、水酸化ナトリウム水溶液中で中和滴定を行い生成した酢酸の濃度を決定した。反応温度は  $40^\circ\text{C}$  とし、サンプリングの間隔は  $10 \text{ min}$  とした。反応時間は  $120 \text{ min}$  とした。

### 2.2 塩酸を用いたショ糖の加水分解反応

塩酸を用いたショ糖の加水分解反応は回分型反応器を用いて行った。 $1.0 \text{ mol/L}$  のショ糖水溶液と  $2.0 \text{ mol/L}$  の塩酸水溶液を  $1:1$  の体積比で混合し直ぐに長さ  $20 \text{ cm}$  の旋光度測定用セルに入れ旋光度を測定した。この値を  $t = 0$  のときの値とした。ショ糖の初濃度は別途作成した検量線により決定し反応中のショ糖の濃度は旋光度に加成性が成り立つことから算出した。反応時間は  $120 \text{ min}$  とした。

## 3. 結果と考察

### 3.1 塩酸を用いた酢酸エチルの加水分解反応

得られた結果に対してワイブル分布関数による解析を行った。5回繰り返したときの決定係数範囲は  $0.990 \sim 0.999$  であり、高い直線性が示された。傾きについて着目すると、全ての実験で  $0.979 \sim 1.02$  の間にあり精度も高いことがわかった。得られた傾きと切片からワイブル分布関数におけるパラメータ  $\eta$  および  $m$  を求め、そこから反応速度を求めた。得られた反応速度と濃度から反応次数を求めた。5回繰り返した場合の決定係数は、 $0.990 \sim 0.998$  の間にあり、高い直線性が示された。反応次数も  $0.970 \sim 1.03$  の間にあり、本反応が1次反応であることがこの実験からも確認できた。

### 3.2 塩酸を用いたショ糖の加水分解反応

得られた結果に対してワイブル分布関数による解析を行った。5回繰り返したときの決定係数の範囲は  $0.991 \sim 0.999$  であり、高い直線性が示された。傾きについて着目すると、全ての実験で  $0.880 \sim 1.01$  の間にあり精度も高いことがわかった。得られた傾きと切片からワイブル分布関数におけるパラメータ  $\eta$  および  $m$  を求め、そこから反応速度を求めた。得られた反応速度と濃度から反応次数を求めた。5回繰り返した場合の決定係数は、 $0.981 \sim 0.999$  の間にあり、直線性が高いことを示している。また、反応次数も  $0.970 \sim 1.07$  の間にあり、本反応が1次反応であることがこの実験からも確認できた。

お問い合わせ先

氏名：長田秀夫

E-mail：[nagata@sasebo.ac.jp](mailto:nagata@sasebo.ac.jp)

(米子高専物質工<sup>1</sup>・米子高専技教セ<sup>2</sup>・日大<sup>3</sup>・(株)氷温研<sup>4</sup>)○勝部諭紀<sup>1</sup>・伊達勇介<sup>1</sup>・須崎萌実<sup>1</sup>・日野英彦<sup>2</sup>・藤井貴敏<sup>3</sup>・  
青木薫<sup>1</sup>・福間康文<sup>4</sup>

キーワード：生米、低温、減圧、粳米、アミログラム

## 1. 緒言

食味が良好な米飯を炊飯するためには、室温下で30分～2時間程度の米を水に浸漬させることが必要とされる。米を温水下で浸漬させると吸水速度が増加し、食味に優れる米飯が得られることから、現在、電気炊飯器には温水浸漬プログラムが組み込まれることが一般化した。一方で、低温で浸漬させた米は、温水で浸漬した場合よりも最大吸水率が増加し、炊飯した米飯は官能試験でも良好な結果を得られるだけでなく、澱粉の老化が抑制されることで保管時の食味劣化が起きにくいなどの特徴がある。<sup>[1]</sup>しかし、低温浸漬における米への吸水速度は遅く時間を要するため、実際の炊飯調理に当たっては吸水時間の短縮化が必要である。

そこで、本研究では生米に対する吸水時間の短縮を目的として、減圧下における低温浸漬下が米の吸水率に及ぼす影響を評価した。また吸水後の生米を炊飯し、物性評価、官能試験等により、減圧下における低温処理が食味に与える影響についても評価した。

## 2. 実験

試料米には、鳥取県産コシヒカリを用いた。洗米は試料50gに水道水100g(1:2)となるよう調整を行った。1回あたり0.5秒で20～60回研ぎ、1600rpmで5分間脱水し、洗米時の吸水率を測定した。浸漬時の米の吸水率は、米50gに水量を100gとし、25℃(常温)または-1℃(低温)で浸漬時間を20～120分とし測定した。減圧下における吸水率は、浸漬中にゲージ圧で-0.08MPaとなるよう減圧し同様に評価した。浸漬後の米はタイガー魔法瓶株式会社製電気炊飯器JAI-R1により炊飯した。炊飯した米飯の加熱吸水率を測定するため、炊飯後の米飯を110℃で12時間乾燥させ重量を測定した。また炊飯した米飯は、成分分析として遊離アミノ酸測定および遊離全糖の測定を行うとともに、官能試験を行った。

## 3. 結果と考察

異なる浸漬条件で20～120分浸漬したときの生米の吸水率を図1に示す。図から、生米は吸水初期の20分までに多く吸水し、60分ほどでほぼ飽和することが分かる。低温常圧条件では

初期吸水率が低く、吸水の飽和には120分を要している。ここに減圧処理を加えることで、迅速に吸水し、常圧下と同様に60分程度で概ね飽和した。また、低温で120分浸漬したものは、圧力に関係なく、常温での浸漬よりも吸水率が高くなる傾向にあった。また、常温浸漬した炊飯米は加熱吸水率が約52%であったが、低温処理した場合は62%と大幅に増加し、保温時における含水率の低下速度も緩やかであった。浸漬温度を変えて炊飯したとき、米の多孔質構造や表面の緻密層が変化し、破断エネルギー、弾性率といったテクスチャーにも影響を与えるとされる。<sup>[2]</sup>さらに、減圧により生米の空隙に水分が充填されたことで吸水状態に違いが生じ炊飯後の米飯の食味に影響を与えたと考えられる。官能試験の結果、柔らかさや粘りに関しては総じて低温処理を施したものが良好となり、低温処理による食味向上効果が認められた。

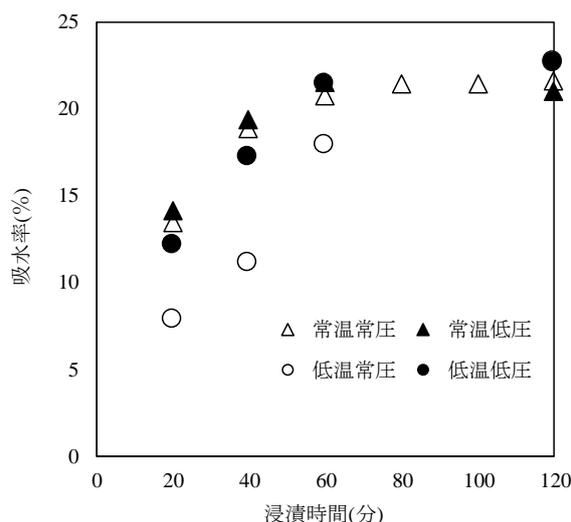


図1 各浸漬条件下での吸水率の変化

[1] 藤井ら, 氷温, 17, 11-15 (2017)

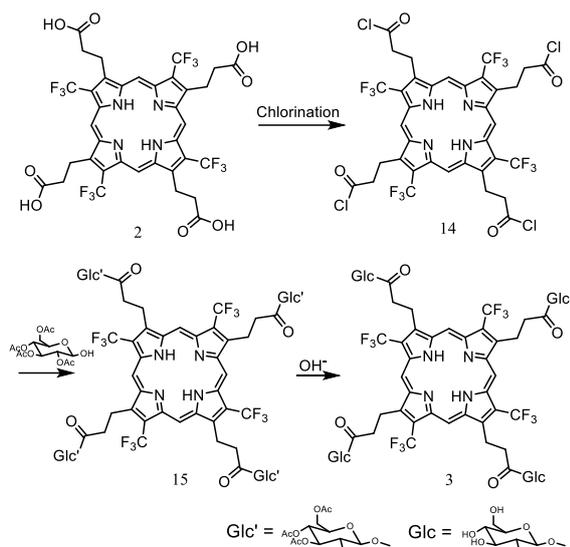
[2] 富田ら, 日本調理科学会誌, 48, 18-25 (2015)

お問い合わせ先

氏名：伊達勇介

E-mail：date@yonago-k.ac.jp





Scheme 3 Coupling of porphyrin and sugar

### 3. 結果

#### 3. 1 ポルフィリンの合成

**4** と  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  を DBU 存在下マイケル付加により, **5** を収率 24.6% で得た. 続いて, **5** を DBU 存在下,  $\text{CF}_3\text{CH}(\text{OH})_2$  と反応させ, **6** を収率 80.0% で得た. **6** をアセチル化し, **7** を 85.7% で得た. 目的ピロール **8** は Barton-Zard 法により収率 58.1% で得た. ピロール **8** を水素雰囲気下, Pd/C 触媒で加水分解し **9** を収率 37.3% で得た. 次に, **9** のヨウ素化を行い, **10** を 84.1% の収率で得た. **11** は, Pt-O<sub>2</sub> を用いて **10** のヨウ素を水素化し, 収率 81.7% で得た. **11** のホルミル化を行い, **12** を収率 85.8% で得た. **12** を  $\text{NaBH}_4$  で還元し, そのまま環化反応に用いて, ポルフィリン **1** を収率 15.4% で得た. 続いて, **1** のプロピオン酸メチル基を加水分解し, ポルフィリン **2** を収率 96.8% で得た.

#### 3. 2 ポルフィリンの性質

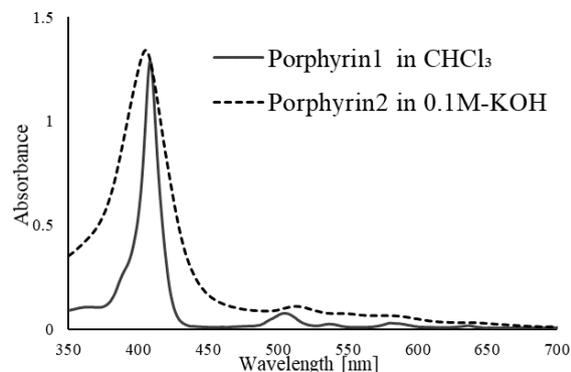


Fig. 2 Electronic spectra of porphyrins

ポルフィリン **1** 及び, **2** の電子スペクトルを Fig. 2 に示す. また, その対照となるポルフィ

リンの構造と極大吸収を Table 1 に示した. Fig.2 のスペクトルは, ポルフィリン **1** は 5.0  $\mu\text{M}$ ,  $\text{CHCl}_3$  中で, **2** は 13.8  $\mu\text{M}$ , 0.1 M-KOH aq 中で測定したものである. 吸収位置の比較から,  $\text{CF}_3$  基の導入により長波長シフトしていることが確認された. また, ポルフィリン **2** は純水には溶解しなかったが, Fig. 2 のように塩基性の水溶液には溶解した.

Table1 Absorption maxima in electronic spectra

Por	$\lambda_{\text{max}}$ nm				
	Soret	IV	III	II	I
<b>1</b>	408	505	637	581	636
<b>2</b>	405	513	553	586	648
a	405	503	537	574	627
b	401	498	533	567	621

#### 3. 3 ポルフィリンへの糖の導入

**2** のカルボキシル基を酸塩化物として **14** を合成後, 糖とのカップリングを Table2 の条件で行った. しかし, いずれの条件でもポルフィリン **15** の合成は確認できなかった.

Table2 Coupling conditions for porphyrin and sugar

Entry	Chlorinating agent	Chlorinating solvent	Yield (%)
No. 1	$(\text{COCl})_2$	Benzene	-
No. 2	$\text{SOCl}_2$	Benzene	-
No. 3	$(\text{COCl})_2$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	-

そこで, 新たな糖とのカップリング方法として, トリアゾール基を用いた方法について検討を行っている.

#### 4. 参考文献

- 1) N. Ono et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 62, 3386-3388 (1989)
- 2) K. Aoyagi et al., *Chem. Lett.*, 1891-1894 (1988)
- 3) 青柳克弘, 芳賀俊彦, 福島高専 研究紀要 第 40 号, 55-58, (2000)
- 4) K. Aoyagi et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 70, 937-943 (1989)
- 5) S. Dasgupta, M. Nitz, *J. Org. Chem.*, 76, 1918-1921 (2011)

お問い合わせ先

氏名: 鈴木秋弘

E-mail: [aki@nagaoka-ct.ac.jp](mailto:aki@nagaoka-ct.ac.jp)

## 高容量密度材料の合成研究

(米子高専物質工学科<sup>1</sup>、関西学院大学理工<sup>2</sup>)○林来翔<sup>1</sup>・山崎凌<sup>1</sup>・谷藤尚貴<sup>1</sup>・吉川浩史<sup>2</sup>

キーワード：二次電池，正極活物質，ジスルフィド，有機合成

## 1. 緒言

現在のリチウムイオン二次電池は、負極を金属リチウムに変更すると大幅な容量拡大が可能であり[1]、我々は理論容量密度の高い有機ジスルフィド化合物[2]を二次電池の正極活物質に用いるための研究を行っている。本研究では、酸化還元活性かつ安定な 1,3-ジチオール-2-チオン環を有機骨格として導入し、より高容量の活物質開発を試みた。

## 2. 実験

材料合成は、ジメチルジスルフィドとスルフィン酸 Na 塩をヨウ素で酸化的にクロスカップリングさせる反応から開始することで、三段階の合成反応全てを無溶媒条件により進めることができる。電池に用いる加硫体 **3** は、ジスルフィド前駆体 **2** をモノマー成分として仕込み、単体硫黄を 120 °C で混合加熱することにより得た (図-1)。最終生成物は精製無しにそのまま活物質として用い、30 wt% が活物質、導電助剤成分の炭素材料を 50 wt%、正極材料とする際のバインダーとして PVDF を 20 wt% それぞれ導入した混合物を乳鉢ですり合わせて粉体とした後に、厚さ 100 μm の薄膜とし、円形に切り出した正極材料を負極のリチウム金属、電解液と合わせて封止し、コイン型電池としたものの充放電評価を行った。

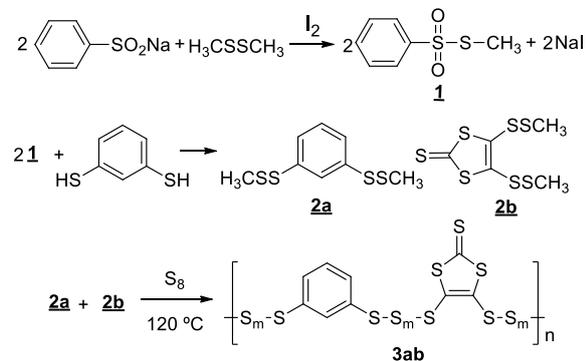
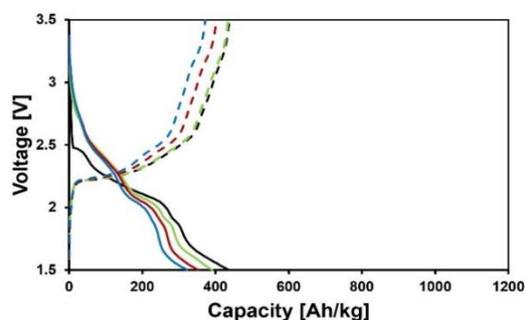


図-1. 活物質の合成スキーム

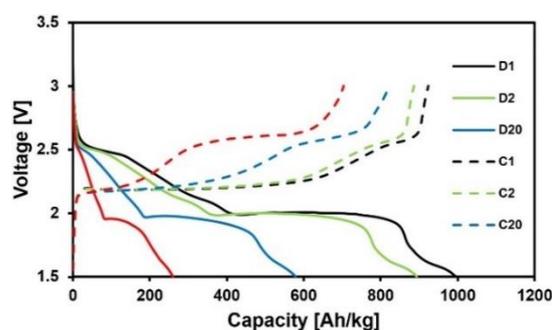
## 3. 結果および考察

有機基に **3b** を活物質として作製した電池 (正極材料の構成比 **3b**:PVDF:CB = 30:20:50) では、多

段階の酸化還元反応が見られる興味深い充放電挙動が観測され、400 Ah/kg 以上の高い容量密度を示す正極活物質となった (図-2)。

図-2. 加硫体 **3b** の充放電曲線

次に複数有機基を導入した **3ab** では、理論容量 1138 Ah/kg に対して 994 Ah/kg と、1000 Ah/kg に近づく従来の有機系活物質の中でも大きな容量密度を示した (図-3)。この電池の平均的な電圧を 2.0 V として、エネルギー密度を見積もると 2000 Wh/kg 以上と、電池材料開発の業界においても最高レベルの容量性能を示した。

図-3. 加硫体 **3ab** の充放電曲線

&lt;参考文献&gt;

[1]植谷慶雄(1991), ポリマーリチウム電池, pp.43, シーエムシー出版.

[2] S. S. Zhang, *J. Power Sources*, **231**, 153-162(2013).

お問い合わせ先

氏名：谷藤尚貴

E-mail : tanifuji@yonago-k.ac.jp

(新居浜高専生物応用化学科<sup>1</sup>、愛媛県農林水産研究所<sup>2</sup>)○藤原野乃果<sup>1</sup>、中山享<sup>1</sup>、重川裕<sup>2</sup>、橋本千尋<sup>1</sup>

キーワード：ファインバブル、ヒドロキシラジカル、メチレンブルー、吸収スペクトル、水処理

## 1. 背景と目的

最近注目されているマイクロバブルやナノバブルと呼ばれる微細気泡は総称してファインバブルと呼ばれ、通常の気泡と異なる性質を持つことが知られている。Fig.1 のように、通常の気泡は水中を急速に上昇し表面で破裂して消えるのに対し、直径 100  $\mu\text{m}$  以下のマイクロバブルは水中で縮小してそのまま消滅するか、直径 1  $\mu\text{m}$  以下のナノバブルとして残存する。マイクロバブルの消滅時にはフリーラジカル(ヒドロキシラジカル)が発生することが見出されており、このフリーラジカルが環境汚染物質の分解を促すといわれている。ファインバブルの有用性は他にも、空気中のナノバブル水を冷却水として用いることによる伝熱特性の上昇、窒素のマイクロバブル水による魚等の食品の鮮度維持、酸素のナノバブル水による生物や植物に対する活性効果、オゾン水のナノバブル水による強力な殺菌効果や半導体の洗浄効果など、環境、食品、医療、農業分野と多岐にわたり認められつつある。

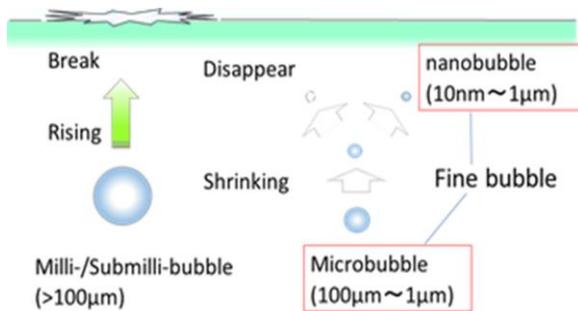


Fig. 1 Fine bubble

本研究では、有機色素を溶かした水を汚染水に見立て、ファインバブルによる水質改善効果の可視化とその有効な条件を検討する。

## 2. 方法

メチレンブルー (Waldeck GmbH & Co. KG, Fig.2) 0.03 g をイオン交換水 9 L に溶かしメチレンブルー水溶液とした。このメチレンブルー水溶液に塩酸や硫酸、硝酸、塩化銅(II)、硫酸銅(II)、硝酸銅(II)、過酸化水素(すべて Wako Co.)をそれぞれ 1 ml あるいは 0.5 g 添加して、気液二層流発生装置(神野工業 ZBabure 3,

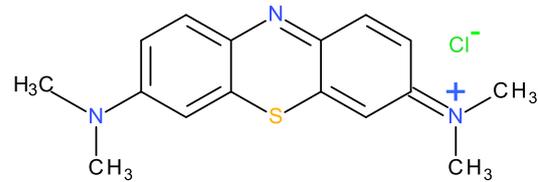


Fig. 2 Methylene blue

Fig.3) によりファインバブルを発生させた。この装置では、ポンプにより水が循環する途中で、取り込み口から入った空気を装置内のプロペラの回転でまきこみバブルを発生させる。空気の取り込み流量は 0.6~1.0 L/min、圧力は 0.16 MPa であった。約 30 秒バブルリングさせたものを 0 分とし、バブルリング時間 10 分ごとに水槽内のメチレンブルー水溶液を採取し、その吸収スペクトルを紫外可視分光光度計 (JASCO V630) で測定した。メチレンブルー水溶液の pH は酸の添加で 2~3、塩の添加で 5~6、過酸化水素の添加で 6 であった。

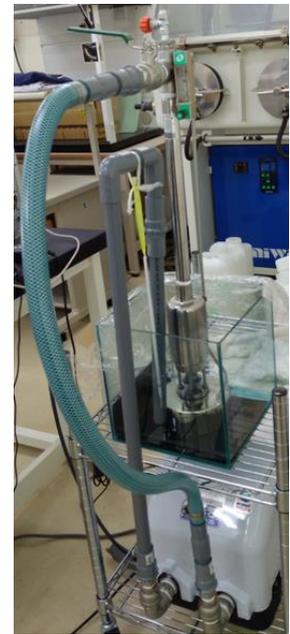


Fig.3 Microbubble generator

## 3. 結果

メチレンブルー水溶液は、酸や過酸化水素を添加してバブルリングすると Fig.4 のように目視で脱色することが観測された。酸の添加による



Fig. 4 Change in color of methylene blue aqueous solution after adding HCl without (left) or with (right) bubbling for 3 hours (right)

メチレンブルー水溶液の脱色過程は、吸収スペクトルでは Fig.5 のように観測され、バブリングの経過時間とともに吸光度が減少していき、さらに最大吸収波長である 668 nm のバンドが短波長側へシフトしていった。

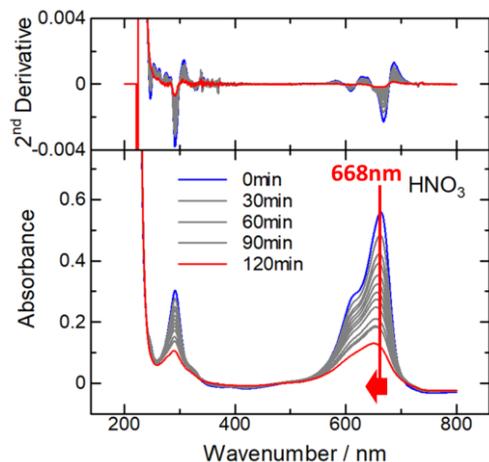


Fig. 5 Temporal change in absorption spectrum of methylene blue in water with nitric acid by air bubbling from 0 to 2 hours

バブリング時間  $t$  min における 665 nm の吸光度  $A_t$  を用いて、メチレンブルーの分解率  $D$  % を  $A_t/A_0 \times 100$  としたところ、Fig. 6 のように分解率はバブリングの経過時間とともに一様に減少した。メチレンブルーの分解が 1 次反応であるとして次式でフィッティングしたところ良い結果が得られた。

$$D = B \exp(-kt)$$

ここで  $k$  は速度定数、 $B$  は定数である。

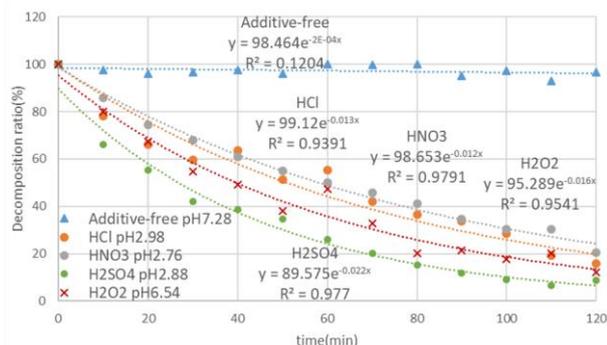


Fig. 6 Time course of decomposition ratio

酸のみの添加、酸と銅塩の添加、銅塩のみの添加で得られた速度定数  $k$  の値を Fig. 7 に示す。これによれば、硝酸に硝酸銅を添加すると脱色速度はやや速くなるが、硝酸銅のみでは脱色しなかった。この傾向は塩酸、硫酸についても同様であり、酸に銅塩を添加すると、脱色速度は

少し速くなるが、銅塩だけを添加しても脱色は進まないことがわかった。

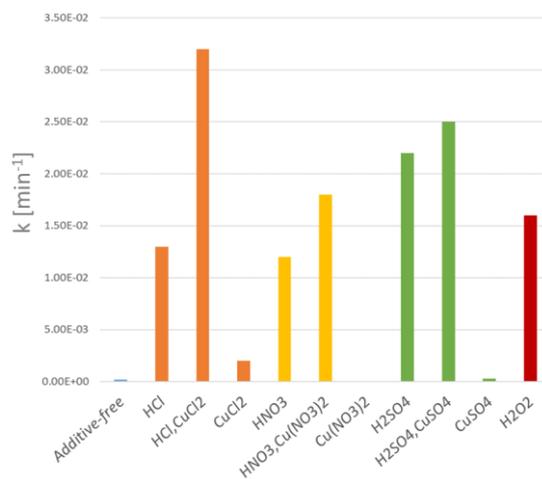


Fig. 7 Rate constants of decomposition

酸および過酸化水素の添加による最大吸収波長の時間経過を Fig.8 に示す。脱色とともに短波長側へバンドがシフトする様子は、酸のみあるいは酸と銅塩を添加した場合は観測されたが、過酸化水素の添加では観測されなかった。短波長シフトは、ジメチルアミノ基の解離によるものであることが考えられ、メチレンブルーの分解プロセスが酸と過酸化水素で異なる可能性が示唆された。

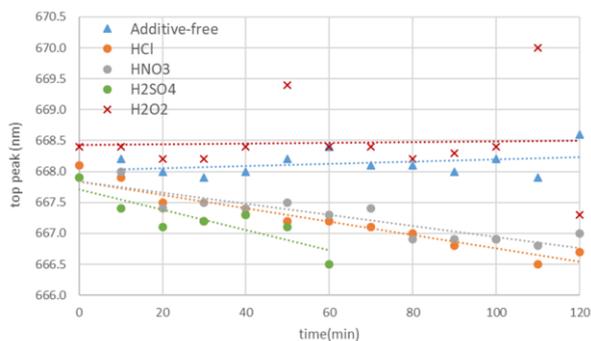


Fig. 8 Time course of top peak position

#### 4. 結論

ファインバブルによるメチレンブルーの脱色は、酸や過酸化水素を添加すると観測され、酸に銅塩を添加すると促進されることがわかった。また、酸の添加では、脱色とともに吸収バンドの短波長シフトが観測されたが、過酸化水素では観測されなかった。メチレンブルーの分解プロセスが酸と過酸化水素で異なる可能性が示唆された。

お問い合わせ先  
氏名：橋本千尋

E-mail : [hashimoto@chem.niihama-nct.ac.jp](mailto:hashimoto@chem.niihama-nct.ac.jp)

## 合成・構造・性質

(茨城高専専攻科産業技術システムデザイン工学専攻<sup>1</sup>、茨城高専物質工学科<sup>2</sup>、茨城大院理工<sup>3</sup>、東工大化生研<sup>4</sup>、神奈川大院工<sup>5</sup>)

○田所 駿<sup>1</sup>・大平 和成<sup>1,3</sup>・小松崎 秀人<sup>2</sup>・吾郷 友宏<sup>3</sup>・

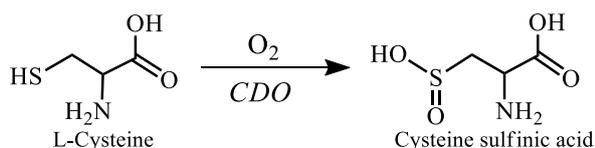
吉沢 道人<sup>4</sup>・田中 裕也<sup>4</sup>・穂田 宗隆<sup>4</sup>・中澤 順<sup>5</sup>・引地 史郎<sup>5</sup>

キーワード：硫黄原子酸化、トリスピラゾリルボレート、システアミン、アミノチオフェノール

## 1. 緒言

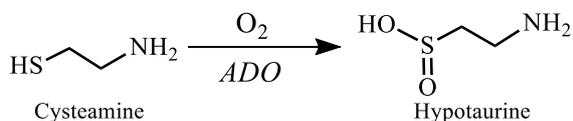
多くの金属酵素群は、常温、常圧、PH7付近という非常にマイルドな条件下で、酸素分子を活性化することにより、様々な酸化反応を触媒していることが知られている。しかしながら、その活性中心構造や反応メカニズムなど、不明な点が多い。

この一例として、システインの硫黄原子部に二つの酸素原子を導入し、システインスルフィン酸へと酸化するシステインジオキシゲナーゼ(CDO)がある。近年 CDO の活性中心構造が報告され、鉄(II)イオンに3つのヒスチジン由来の窒素原子が配位していることが明らかとなっている。CDO の硫黄原子酸化メカニズムの解明は、システインの代謝が関連しているパーキンソン病やアルツハイマー病等の新薬開発に繋がるものとして期待されているため、モデル錯体を用いた研究も活発に行われている(Scheme 1)。



Scheme 1. Reaction of CDO

また、CDO と同様にシステアミンの硫黄原子部に二つの酸素原子を導入するシステアミンジオキシゲナー(ADO)が知られている(Scheme 2)。ADO については、活性中心部に鉄イオンを持つことが知られているが、配位環境や反応機構等はほとんど分かっていない。現時点では、CDO と ADO は基質のチオール部に対して同様の反応を行うことより、配位環境や反応メカニズムなど、類似性



Scheme 2. Reaction of ADO

があると考えられている。

当研究室ではヒスチジンのイミダゾール残基を模倣したヒドロトリス(3,5-ジイソプロピルピラゾリル)ボレート配位子(Tp; Figure.1)を用いて遷移金属モデル錯体を合成し、その錯体と酸素分子との反応について研究してきた。また、Tp 配位子を有する金属(II)錯体と酸素分子との反応において、硫黄原子が配位した錯体では、その酸素添加に伴い、金属-硫黄結合が開裂することを明らかにしてきた。

本発表では、硫黄原子酸化メカニズムの解明のため、有機硫黄系配位子として、アミノチオフェノールとシステアミンを結合させたコバルト(II)アミノチオフェノラト錯体 **1**、コバルト(II)システアミナト錯体 **2** の合成を行い、その構造、分光学的性質、酸素分子との反応性について検討した結果を報告する。

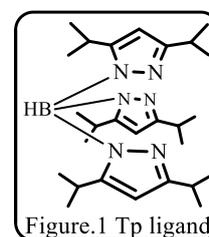
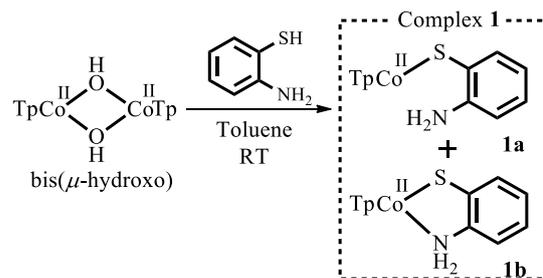


Figure.1 Tp ligand

## 2. 実験・結果・考察

## (1) 標的錯体の合成と構造

標的錯体 **1** はビス( $\mu$ -ヒドロキソ)錯体のトルエン溶液に2当量の *o*-アミノチオフェノールを作用させ合成した(Scheme 3)。溶媒を除去後、アセトニトリルを用いて再結晶を行ったところ、緑色の結晶が得られた。このIRスペクトルにおいて  $\nu_{\text{BH}}$  が  $2538\text{cm}^{-1}$ 、 $\nu_{\text{NH}}$



Scheme 3. Synthesis of complex 1

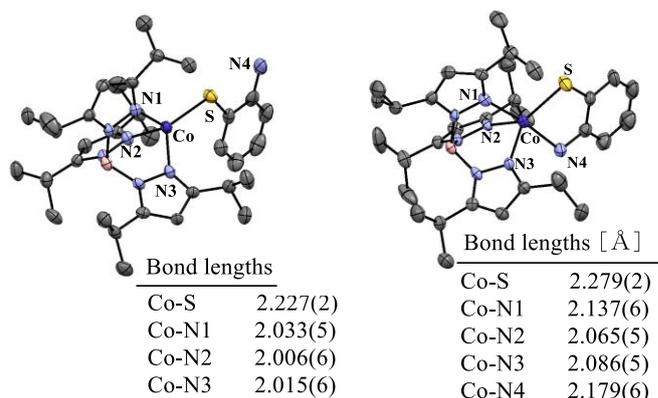
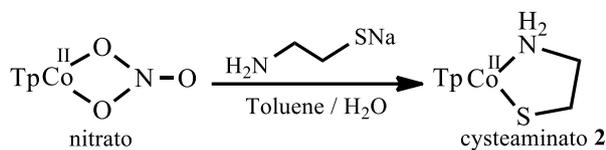


Figure 2. Molecular structures of 1a (left) and 1b (right)

が  $3427\text{cm}^{-1}$  と  $3337\text{cm}^{-1}$  に観測された。X 線解析の結果、錯体 **1** は *o*-アミノチオフェノラト配位子部分が、コバルト(II)に硫黄原子のみで配位した 4 配位型錯体 **1a** と、硫黄原子と窒素原子で二座配位した 5 配位型錯体 **1b** の 2 つの構造を持つことが明らかになった (Figure 2)。錯体 **1b** における 5 配位コバルト中心の歪み度合いを示す  $\tau$  値は 0.58 となり、やや三角両錘形に寄った構造であることが明らかになった。

一方、標的錯体 **2** は、ナイトラト錯体のトルエン溶液にシステアミンナトリウム塩を反応させ合成した (Scheme 4)。



Scheme 4. Synthesis of complex 2

溶媒を除去後、アセトニトリルを用いて再結晶を行ったところ、赤色の結晶が得られた。IR スペクトルから、 $\nu\text{NH}$  が  $3338\text{cm}^{-1}$  および  $3248\text{cm}^{-1}$  に、 $\nu\text{BH}$  が  $2534\text{cm}^{-1}$  に観測された。そして X 線解析の結果から、錯体 **2** は単核構造であることが確認された (Figure 3)。

錯体 **2** のコバルト中心も歪んだ 5 配位型構造を有していた。Tp 配位子由来の N 原子が 3 つと、システアミンナトリウム配位子由来の N 原子

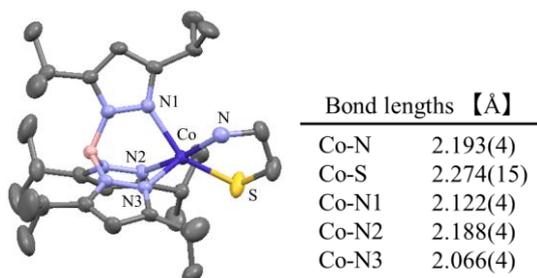


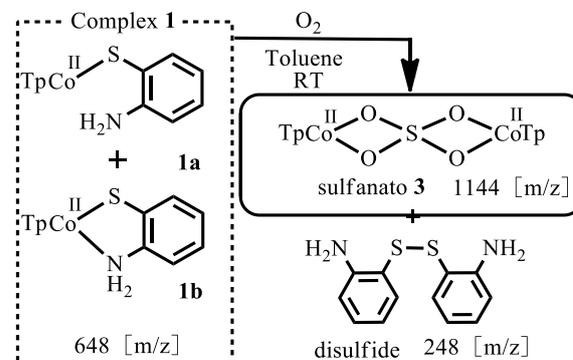
Figure 3. Molecular structures of 2

と S 原子が二座で配位していることが分かった。5 配位の歪み度合いを示す  $\tau$  値は 0.44 であり、やや四角錐形に寄った構造であることが示された。

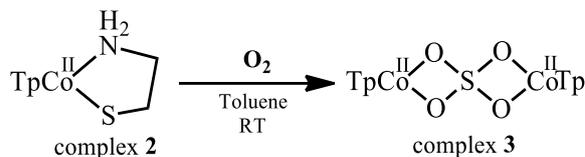
## (2) 標的錯体と O<sub>2</sub> の反応

錯体 **1a** と **1b** の混合物をトルエンに溶解させ、酸素雰囲気下、室温で一昼夜攪拌させたところ、溶液色が緑色から紺色へと変わり、最終的に赤褐色へと変化した (Scheme 5)。反応後に得られた生成物のマスペクトルから二核コバルト(II, II)  $\mu$ -スルファナト錯体 **3** の生成が確認された。

また、ジスルフィドの生成もマスペクトルから示唆されたことより、*o*-アミノチオフェノラト配位子がコバルト(II)から還元脱離を起こしていることが推察された。

Scheme 5. Reaction of 1 with O<sub>2</sub>

一方、錯体 **2** についても同様に反応を行うと、溶液色が赤色から赤褐色へと変化した。本反応でも、スペクトル解析から二核コバルト(II, II)  $\mu$ -スルファナト錯体 **3** の生成が確認された (Scheme 6)。

Scheme 6. Reaction of 2 with O<sub>2</sub>

## 参考文献

- 1) M.Sallmann, B.Braun, and C.Limberg *Chem. Commun.*, **2015**, *51*, 6785.
- 2) M. Sallmann, I. Siewert, L. Fohlmeister, C. Limberg, C. Knispel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2234-2237.

お問い合わせ先

氏名：小松崎秀人

E-mail : hidehito@chem.ibaraki-ct.ac.jp

キーワード：ゴム、混練、EPDM、分散

### 1. 緒言

エチレンプロピレンジエンゴム(EPDM)は、エチレン、プロピレンと第三成分 X の共重合体ゴムである。近年では自動車用部品を中心に工業用ゴム製品として幅広い分野で応用されている。

一般にゴム製品の混練工程は、素練り、A練り工程、B練り工程からなる。特に素練りは、ゴムを粗砕その後配合されるゴム配合剤との混合をよくする上で極めて重要であり、また混練全体の回転速度や温度条件の違いが、各種特性に及ぼす影響を調査することは極めて重要であると考えられる。

そこで本研究では、EPDM を用いて、特に素練り条件の違いが、ゴム配合剤の分散や、加硫特性・力学特性などの各種特性にどのような影響を及ぼすかについて評価を行った。

### 2. 材料及び実験方法

#### (1) ゴムコンパウンドの調製

Table. 1 の配合表に従い、密閉型二軸混練機を用いてゴムコンパウンドを調製した。原料ゴムとして EPDM EP51 (JSR (株) 製) を用い、混練機への原料ゴム・各種ゴム配合剤の総充填率は 0.84 とし、素練り工程においてローター回転速度を室温下 10rpm、20rpm と変化させて行った。

Table 1 ゴム配合表

分類	配合剤	配合割合[phr]	重量[g]
原料ゴム	EPDM	100	550
補強材	CB	40	220
加硫促進助剤	ZnO	5	27.5
	ステアリン酸	1	5.5
加硫剤	硫黄	1.5	8.25
加硫促進剤	TMTD	1	5.5
	MBT	0.5	2.75

#### (2) 加硫特性評価

加硫試験機 (JSR (株) 製) を用いて 150℃ における各ゴムコンパウンドのトルク-加硫曲線を作成し、最適加硫時間を算出した。また、加硫温度 150℃での電圧 3V (DC) を印加したゴムの電気特性評価を行い、加硫反応進行時の電流変化より電流-加硫時間曲線を作成し、加硫試験機との相関性を確認した。

#### (3) 加硫促進助剤 (酸化亜鉛) 分散の評価

密閉型二軸ゴム混練機のローターに沿った軸方向の亜鉛分散を検討するため、サンプリング孔より取り出したゴムサンプルについて、

種々の後処理を行った後、原子吸光分光光度計を用いて亜鉛濃度を決定した。

#### (4) 力学特性評価

加硫試験で確認した最適加硫時間にて加硫したゴムについて、引張試験を行い応力-ひずみ測定を行った。

### 3. 結果及び考察

素練り条件の異なる EPDM コンパウンドでの酸化亜鉛の分散状況を確認するため、原子吸光光度計による亜鉛濃度の決定を行い、その濃度分布より混合度を算出した。結果を Fig. 1 に示す。

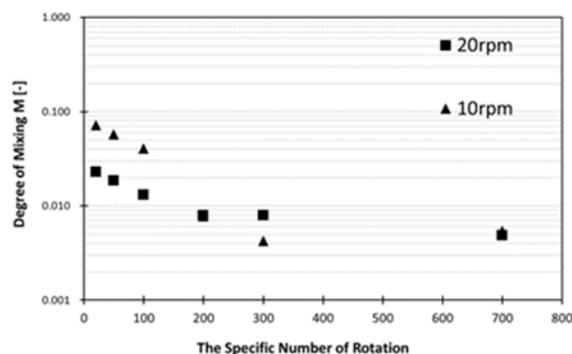


Fig. 1 素練り速度 10rpm と 20rpm の EPDM コンパウンド中の ZnO 濃度分布に関する混合度推移

酸化亜鉛の混合度は、素練りの回転速度 20rpm の方が小さい値を示し、良好な分散状態が示唆された。非加熱条件下の素練り工程においては回転速度が上がるほどゴム分子が混練機内部で機械的なせん断力により物理的にゴム分子が切断されやすくなり可塑化(低分子量化)が推進され、その後添加されるゴム配合剤の分散挙動が良好になったと考えられる。加硫特性及び力学特性評価についても併せて報告する。

### 4. 結言

ゴムの混練における素練りの条件違いが、その後のゴムの各種特性に影響を及ぼすことがわかった。ゴム製品の製造において、ゴムの混練条件の設定の重要性が明らかとなった。

お問い合わせ先

氏名：渡邊勝宏

E-mail：[nabe@kurume-nct.ac.jp](mailto:nabe@kurume-nct.ac.jp)

(長岡高専 物質工学科<sup>1</sup>, 小山高専<sup>2</sup>, 米子高専<sup>3</sup>)○五十嵐優<sup>1</sup>, 新保南歩<sup>1</sup>, 亀山雅之<sup>3</sup>, 梶間由幸<sup>4</sup>, 鈴木秋弘<sup>1</sup>キーワード：ポルフィリン、PDT 治療、へム、CF<sub>3</sub> 基、生体親和性

## 1. 緒言

ポルフィリンは生体内で酸素の運搬などに関わる、非常に重要な物質である。ポルフィリンには様々な特性があるがその一つに光学特性がある。我々はポルフィリンの持つこの性質を、近年注目されている新たな癌治療法 PDT(Photodynamic Therapy)に利用できないかと考えている。PDT は癌の治療において患者への負担が小さい点など大きなメリットがある。

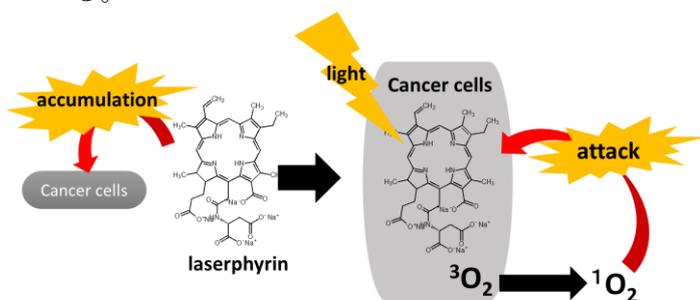


Fig.1 Mechanism of PDT

現在 PDT に使われている光感受性物質にはフォトフリンやレザフィリンなどがある。それぞれ副作用の大きさや癌細胞への集積性など問題点が指摘されている。

PDT の治療薬に適する条件としては①600~700 nm に吸収波長を持つこと②生体親和性が高いこと等が挙げられる。そこで本研究では、目的ポルフィリンに CF<sub>3</sub> 基を導入することで吸収を長波長シフトさせ、プロピオン酸メチル基を導入することで親水性を高める設計にした。

## 2. 実験方法

目的ポルフィリンは 10-20 位軸に対して上下対称な構造であり、上部・下部のジピロメタンを各々合成してカップリングする方法をとった。

目的ポルフィリンの原料ピロールを Barton-Zard 法により合成した後、メチラルでカップリングしてジピロメタンを得る。このジピロメタンは、上部・下部のジピロメタンに誘導することができる。上部ジピロメタンは水素雰囲気下で加水分解、脱炭酸反応により合成できる。下部ジピロメタンは得られた上部ジピ

ロメタンをホルミル化、還元することで合成することができる。そして、得られた上部・下部のジピロメタンを *p*-TsOH 触媒で環化して目的ポルフィリンを合成する。

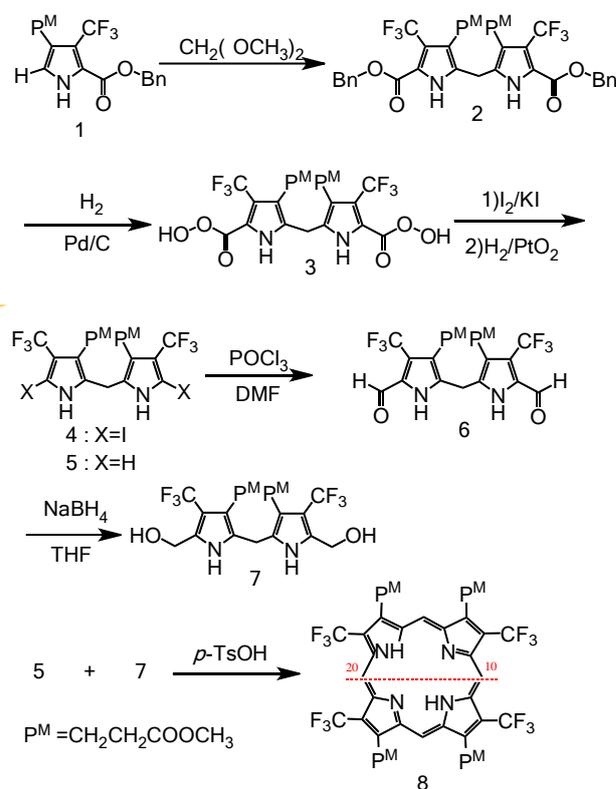


Fig.2 Synthetic route for Target porphyrin

## 3. 結論

ポルフィリンの 1/4 ユニットであるピロール 1 を収率 44.8% で得た。ジピロメタン 2 を収率 19.4% で得た。そして Pd/C で水素還元し 3 を収率 84.3% で得た。続いて α 位をヨウ素化して 4 を収率 34.8%、ヨウ素を水素置換して上部ジピロメタン 5 を収率 87.1% で得た。現在、ポルフィリンの環化条件を検討しており、発表では各反応と合わせて説明する。

お問い合わせ先  
氏名：鈴木 秋弘  
E-mail : aki@nagaoka-ct.ac.jp

(長岡高専物質工学科<sup>1</sup>, 米子高専<sup>2</sup>, 小山高専<sup>3</sup>)

○安中健人・小山竜之介・梶間由幸・亀山雅之・鈴木秋弘

キーワード：ピロール， フッ素基， 歪み化合物， 酸素親和性

## 1. 緒言

ヘムタンパク質は生体内において酸素の貯蔵や運搬、電子伝達など重要な役割を担っている。その中でもミオグロビンやヘモグロビンの活性中心であるプロトヘムはピロールが四つ結合した大環状化合物であるポルフィリン骨格を有する。ヘムタンパク質の活性中心であるヘムは生物の種によって大きな違いはないが酸素親和性は異なっている。

本研究はヘムの構造と酸素親和性の関係を明らかにする目的でヘムの歪みについて注目した。Fig.1 は5位に CF<sub>3</sub> 基を導入し隣接するエチル基との立体反発により歪みが生じるように設計したモデルである。

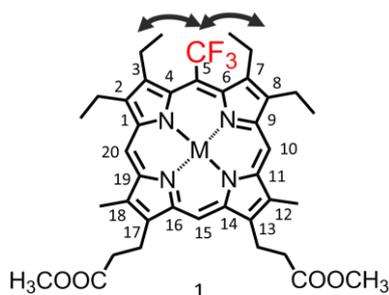
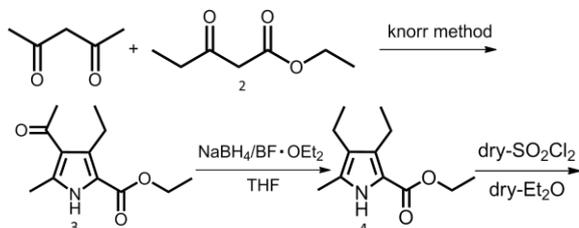


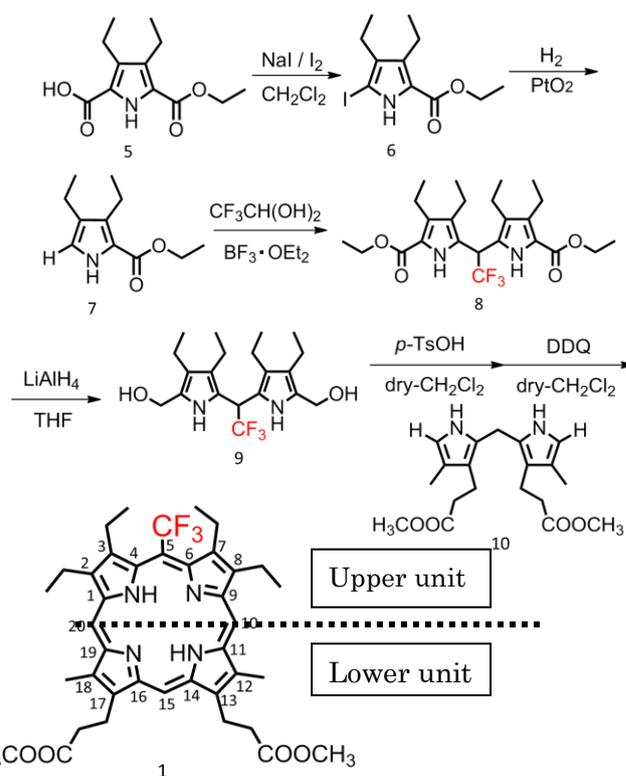
Fig.1 Target porphyrin

## 2. 実験方法

目的のポルフィリン **1** の合成方法として、天然に存在するポルフィリンを抽出し化学修飾する方法と原料ピロールから段階合成する方法があるが位置特異的に CF<sub>3</sub> 基を導入することは困難なので Scheme1 の合成ルートを検討した。目的のポルフィリンを 10-20 位軸で上部ジピロメタン **9** と下部ジピロメタン **10** に分けて各々のジピロメタンを合成後、カップリングする方法を考えた。



Scheme1 Synthesis of target porphyrin(1)



Scheme1 Synthesis of target porphyrin(2)

## 3. 実験結果

グリニャール反応で **2** を合成後、アセチルアセトンと Knorr 法により **3** を収率 53.5% 得た。次に **3** の還元を行い **4** を収率 79.8% で得た。続いて上部ジピロメタンにするためにピロールの  $\alpha$  位を化学修飾しフリーの  $\alpha$ -水素をもつ **7** をトータル収率 77.7% で得た。

現在は上部ジピロメタン **8** の合成まで終わっており発表ではポルフィリンの環化反応<sup>1)</sup>とその性質について説明する。

## 4. 参考文献

1) N.Nishino, R.W.Wagner and J.S.Lindsey, *J. Org. Chem.*, 61, 7534-7544 (1996)

お問い合わせ先

氏名：鈴木秋弘

E-mail：aki@nagaoka-ct.ac.jp

キーワード：バイオセンサ、尿酸センサ、ウリカーゼ、酵素固定化

### 1. 緒言

高尿酸血症により引き起こされる痛風は、発症年齢が若年化されており、生活習慣と深く関わった疾病となった。現在の尿酸値の測定は、尿酸の還元性を利用した還元法、尿酸分解酵素（ウリカーゼ）を用いた酵素法などがあり、医療機関にて測定を行う。しかしながら前述にもあるように、痛風は生活習慣と深く関わっているため、生活に密着した測定デバイスが必要である。本研究では、再現性及び感度がよく、かつ選択性のある小型な尿酸バイオセンサの開発を目指す。

本研究では尿酸を測定する手法として、電気化学的測定法を選択した。血中の尿酸を電気化学的に測定する場合、血中にはタンパク質やアスコルビン酸などの夾雑物質が含まれており、尿酸測定の阻害物質となる。よって本研究では、選択的に尿酸を測定する為、酵素の基質特異性を活かすこととし、尿酸酸化酵素（ウリカーゼ）を電極上に固定化させたウリカーゼ固定化尿酸バイオセンサの開発を目的とした（図1）。

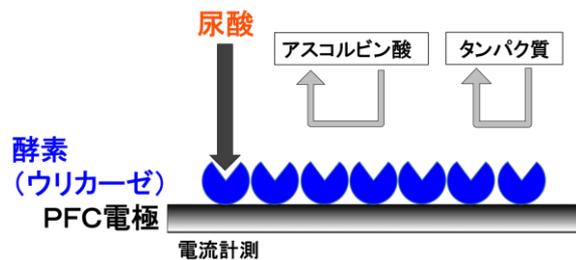


図1 ウリカーゼ固定化尿酸バイオセンサのデザイン

### 2. 実験方法

#### 2-1. ウリカーゼ固定化 PFC 電極の作成

ウリカーゼの PFC 電極への固定化は、化学的架橋による酵素無配向固定化法により行なった。

PFC 電極を研磨し、50 mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>にて洗浄した。次に、5 wt% K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> in 10 wt% HNO<sub>3</sub> に浸漬し、10 秒間、1.2 V(CA)の電位印加を行い、電極表面にカルボキシル基を導入し、負電荷を導入した。その後、PFC 電極を 200mM WSC, 50 mM NHS in 100 mM MES buffer pH4.7 に 1 時間浸漬し、イオン交換水で洗浄す

る事でカルボキシル基を活性化し、ウリカーゼ溶液に3時間浸漬する事で、ウリカーゼを PFC 電極に固定化した。

#### 2-2. 尿酸の電気化学測定条件

作用電極にウリカーゼ固定化 PFC 電極、参照電極に銀塩化銀電極、対局に白金電極を用い、測定溶液として、ホウ酸塩緩衝液 (pH8.5)、メディエーターとしてフェロセンカルボン酸を用いてサイクリックボルタムメトリー法 (以下、CV 法)、クロノアンペロメトリー法 (以下、CA 法) により測定を行った。

### 3. 結果・考察

ウリカーゼ固定化 PFC 電極を用いて、尿酸含有時の CV 測定を行った結果、0.34V に酸化ピークを確認し、さらに尿酸濃度に依存した酸化電流値を得た。

また、夾雑物質の影響を評価するため、夾雑物質としてアスコルビン酸を用いて CA 法により電気化学測定を行った。電位は、0.34V で一定とした。その結果、アスコルビン酸のみを添加した場合、尿酸を添加した場合と比べ、電流値が減少した。この結果から本手法は、ウリカーゼの基質特異性により尿酸を選択的に検出できる事を示唆した。

本研究では今後、ウリカーゼ固定化 PFC 電極の表面に分子ふるい機能を付与するため、ナノファイバー膜を被膜し、尿酸の選択性向上を目指す。

お問い合わせ先

氏名：坂元 知里

E-mail：sakamoto@fukui-nct.ac.jp

# F-15 バイオフィルムを生成した鉄鋼スラグの溶出挙動の評価

(鈴鹿高専生物応用化学科)

○田中 萌々、平井 信充

キーワード：バイオフィルム、製鋼スラグ、海の緑化、白濁

## 1. 緒言

鉄鋼製造の副生物である鉄鋼スラグのうち、高炉スラグはほぼ全量がセメントなどに利用されているが、転炉系製鋼スラグは競合するほかのリサイクル材料が存在し、新たな機能の創出が求められている。鉄鋼スラグは様々な金属元素を含有しており、海に沈めると鉄等が溶けだし、海藻が育つ手助けをするという利点があるが、スラグに含まれるCaが海に溶け出すと、海のpHが上昇し白濁させる欠点がある。これらより、Ca等の溶出速度の抑制が求められる。そこで、鉄鋼スラグ上に形成したバイオフィルムを用いて、水存在下における鉄鋼スラグからの金属イオン、具体的にはCaイオンの溶出速度が低下することにより、白濁の防止などに繋がることが期待できると考えた。

本研究では、バイオフィルムを鉄鋼スラグ上に予め成長させた後、その鉄鋼スラグを浸漬した人工海水のpH経時測定を行い、バイオフィルムの有無、培養液の濃度、スラグに培養液滴下後の静置時間が鉄鋼スラグの溶出挙動にどのような影響を与えるかについて調査した。

## 2. 実験方法

本実験では、溶銑予備処理スラグであるスラグAを使用した。組成は以下に示す。

前準備として海洋菌(*aliivibrio fischeri*, JCM18803)のコロニーを試験管に入れた培養液 Marine Broth に取り、培養器中 22 °C で 2 日培養を行った。スラグAを粉碎し、ふるいを用いて 75 μm~250 μm のもののみ取り出した。このスラグをシャーレに敷いた濾紙に約 0.5 g 取り、マイクロピペットを用いて前準備で 2 日培養した海洋菌を含む培養液を約 0.5 mL 滴下し、培養器中 22 °C で数日間静置した。また、比較のため海洋菌を含まない培養液や、培養液濃度 10 倍に希釈した培養液を滴下したスラグも用意した。静置後、シャーレから取り出したスラグを濾紙ごと 80 mL の人工海水(Marine Art SF-1, 富田製薬)に浸漬し、pH メーターを用いて pH の経時変化を測定した。

表 1 スラグAの組成分析結果(mass%)

全 CaO	f-CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO
55.3		18.7	3	1.9
T.Fe	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	S	C/S
4.3	5.6	4.6	0.29	2.91

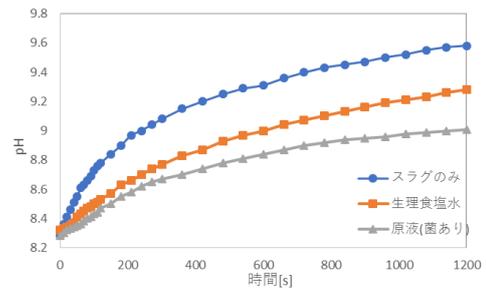


図 1 各条件での pH の経時変化(2日間静置)

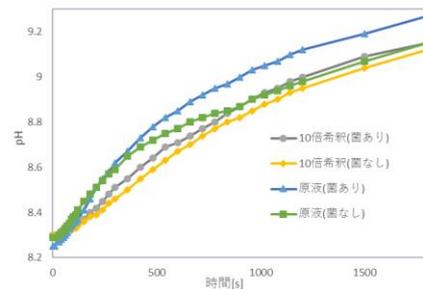


図 2 各条件での pH の経時変化(4日間静置)

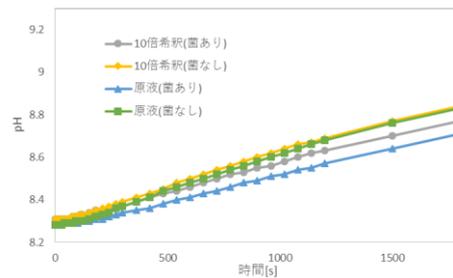


図 3 各条件での pH の経時変化(16日間静置)

## 3. 結果と考察

図 1~3 は、培養液を滴下した後、それぞれ 2 日、4 日、16 日静置した後 pH の経時変化を測定した結果である。また、図 1 より、スラグに水を滴下すると pH の上昇速度が抑制される傾向にあることがわかる。図 1~3 より、静置時間が長いと pH の上昇速度が低下する傾向がみられることがわかる。菌の有無や培地濃度の影響については当日報告する。

問い合わせ先

氏名： 平井信充

E-mail : [hirai@chem.suzuka-ct.ac.jp](mailto:hirai@chem.suzuka-ct.ac.jp)

(熊本高専 専攻科生産システム工学専攻<sup>1</sup>, 生物化学システム工学科<sup>2</sup>, 共通教育科<sup>3</sup>)○石炭大輝<sup>1</sup>・二見能資<sup>2</sup>・若杉玲子<sup>2</sup>・上土井幸喜<sup>3</sup>

キーワード：蛍光体，シンチレータ，ガラス，酸化ホウ素，酸化ユーロピウム

## 1. 緒言

中性子線やガンマ線，エックス線は，透過性が高いために通常の光検出器では検出が難しい．特に中性子線の透過率は高い．放射線の検出方法の一つにシンチレーション式検出法がある．この方法は，シンチレータによって放射線を可視光に変換して，その可視光を光検出器で検出する方法である．我々は，シンチレーション式検出方法による中性子線の高感度検出を目的に，材料探索を行ってきた．本発表では，母材に中性子線との反応断面積が大きいホウ素元素（酸化ホウ素 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）を含み，発光中心として酸化ユーロピウム Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を添加して作製したガラスの透過率と発光特性を報告する．

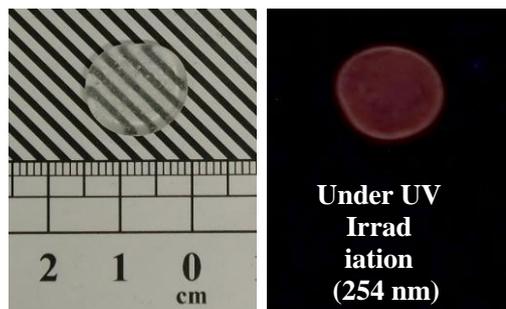


図1 作製したガラスの外観

## 2. 実験方法

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の粉末を混合して原料粉末を準備した．原料粉末をアルミナ製のつぼに入れて加熱融解し，この融液を金属板上に流しだしてガラス化させた．その後，作製したガラスの光学特性と発光特性を評価した．光学特性の評価として，紫外可視吸収スペクトルと近赤外吸収スペクトル，赤外吸収スペクトルを測定した（島津製作所製 UV 2550）．発光特性の評価として，紫外可視域の蛍光および励起スペクトルを測定した（日本分光社製 FP-8300）．

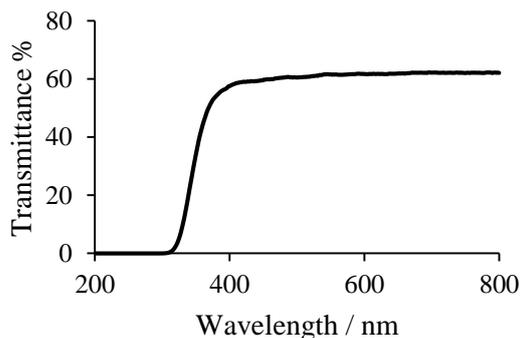


図2 作製したガラスの紫外可視吸収スペクトル

## 3. 結果と考察

図1に作製したガラスの外観を示した．ガラスの外観は気泡を含むが無色透明であり，直径は約10 mm，厚さは約2 mmである．右図は，紫外線(254 nm)を照射した様子である．赤色発光を示すことが分かる．

図2に試料の透過率を示した．可視域に吸収は無く，吸収端は300 nm付近であった．試料は透明であることが分かる．また

図3に作製した試料の蛍光スペクトルを示した．励起波長250 nmのとき，612 nmの蛍光強度が最も強かった．Eu<sup>2+</sup>イオンは青色，Eu<sup>3+</sup>イオンは赤色の発光を示すことが知られている<sup>[1]</sup>．今回作製した試料中でのEuはEu<sup>3+</sup>イオンの状態で存在していることが確認された．

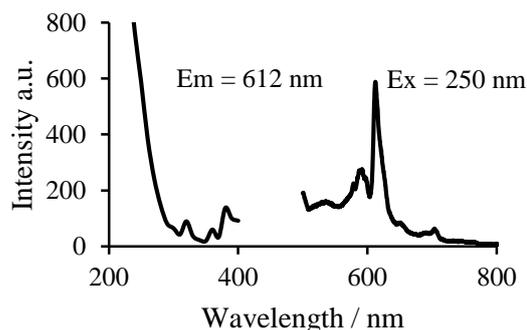


図3 作製したガラスの蛍光スペクトル

[1] E.V. Golyeva et al., JOURNAL OF RARE EARTHS, Vol. 33, No. 2, Feb. 2015, P. 129

## アルキル鎖長がパーフルオロボレートの 可逆的薄膜形成に及ぼす影響・その2

(米子高専専攻科物質工学専攻<sup>1</sup>・米子高専物質工学科<sup>2</sup>)

○松波誉大<sup>1</sup>・天満拓海<sup>2</sup>・田中 晋<sup>2</sup>

キーワード：固液中間相，薄膜，固体 NMR，rotator 相，固体電解質

### 1. 緒言

近年、長いアルキル鎖をもつパーフルオロボレート  $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}(\text{CH}_3)_3[\text{CF}_3\text{BF}_3]$  (C12NMe3CB と記す) が熱水上で半透明な自立薄膜となることが見出された<sup>1</sup>。この薄膜はさらに加熱すると溶解、冷却すると再び形成される。また、熱水上から薄膜を取り除くと、新たな薄膜が繰り返し形成される。LB 法で同様の有機薄膜を形成するためには、水面の膜圧を調整するための高価な機器が必要となるが、このパーフルオロボレートを用いれば、より安価で簡便な有機薄膜作製が可能となる。

これまで、アルキル鎖の長さを変えた系統的な調査が行われており、炭素数を 9~12, 14 とした類塩については、この薄膜形成が確認されている<sup>2</sup>。また、炭素数 7, 8 では、薄膜が形成されないことが分かっている。薄膜が形成されるのは、固液中間相 rotator 相の温度域の低温部分であることも明らかとなっており、rotator 相より温度の低い結晶相では、薄膜は微結晶となって崩壊する。Rotator 相とは棒状の分子やイオンによって形成される柔粘性結晶の一種である。分子やイオンはその重心位置が固体と同様、格子点上にあるため、外観は固体的であるが、分子は格子欠陥を伝って拡散することから液体的の性質も併せもっている。

本研究では未調査である炭素数 13 の類塩 (C13NMe3CB と記す) について、薄膜形成の有無と分子構造や分子運動を明らかにすること、過去のデータと系統的に比較検討することで薄膜形成のメカニズムを明らかにすることを目的とした。

### 2. 実験

臭化トリデカンとトリメチルアミンの無水アセトン溶液を 100°C の密閉オートクレーブ中で 27 時間加熱し、得られたジェル状の物質をろ別後、水溶液とし、強塩基性イオン交換樹脂に通した。これをトリフルオロメチルトリフルオロホウ酸で中和し、溶媒を減圧留去した後、ヘキサン：THF (2:5) 混合液を用いて窒素雰囲気下で 2 回、再結晶して C13NMe3CB 試料とした。この試料について DSC, XRD, 交流インピーダンス、<sup>1</sup>H NMR スペクトル線幅の二次モーメント  $M_2$  などの測定を行った。また、試料に水を加えて加熱・放冷し、薄膜形成の有無を観察した。

### 3. 結果および考察

図 1 に、C13NMe3CB と炭素数 10~12, 14 の類塩について DSC 曲線を示す。C13NMe3CB では 52.7, 75.8, 159.8°C に熱吸収がみられ、別途行った肉眼観察から 159.8°C が融点であることを確認した。融解エントロピー  $\Delta S_{mp}$  は  $16.7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  の比較的小さな値であることから、融点に達するまでに部分融解を経ており、融点直下では固液中間相を形成している可能性が高い。ここで観測された複数の固相は、高温側から固相 I, II, III と示す。

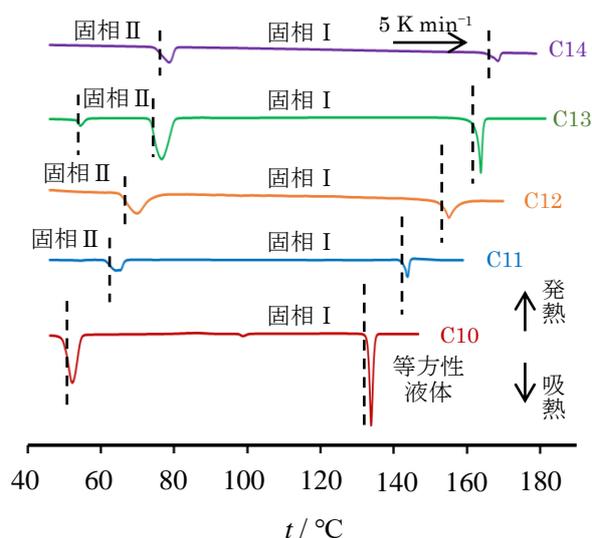


図 1.  $C_m\text{NMe}_3\text{CB}$  ( $m = 10\text{--}14$ ) の DSC 曲線

C13NMe3CB は水に難溶であったが、純水 25 mL にこれを 60 mg 加え約 90°C まで加熱すると、均一な溶液となった。しかし、この溶液について放冷、加熱を繰り返したが、薄膜の形成は確認されなかった。

- 1) 田中 晋, *氷温科学*, 20, 12(2019).
- 2) 松波誉大 *et al.*, *高専シンポジウム in 小山* (2019).

お問い合わせ先

氏名：田中 晋

E-mail：[s-tanaka@yonago-k.ac.jp](mailto:s-tanaka@yonago-k.ac.jp)

# ディスク状メソポーラスシリカによって準固体化したイオン液体におけるイオン伝導と再現性

(米子高専物質工学科)

○アリフ・アイマン・山本美空・田中 晋

キーワード：固体電解質，イオン液体，メソポーラスシリカ，インピーダンススペクトル

## 1. 緒言

室温で液体状態であるイオン液体は、高いイオン伝導性を示し、かつ難燃性であることから、電池の電解質への利用が期待されている。しかし、液体であるが故に、液漏れによる機能低下、電極金属のデンドライトの形成という問題が残る。そこで、富永らはイオン液体 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート [EMIM][BF<sub>4</sub>] をメソポーラスシリカ SBA-15 に添加することで準固体化し、40°C で  $3.8 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$  の比較的高い電気伝導度  $\sigma$  を示すことを報告している<sup>1)</sup>。

一方、我々は直径 1.5  $\mu\text{m}$  程度のディスク状になったメソポーラスシリカ MCM-41 (以下、d-MCM と記す) にイミダゾール [EMIM]<sup>+</sup> 系の各種イオン液体を添加して、準固体化した電解質の作製を行った<sup>2)</sup>。これらの試料における  $\sigma$  は通常の MCM-41 に添加したときよりも高くなる傾向が見られたが、その効果は陰イオンの種類によって異なることが分かった(図 1)。

本研究では、新たに陰イオンにビス(トリフルオロメチル)イミド [TFSI]<sup>-</sup> を用いたイミダゾリウム系イオン液体を d-MCM および MCM-41 に添加し、 $\sigma$  を先行研究と比較しながら系統的に調べた。また、先行研究の試料について  $\sigma$  を再測定し、その再現性を調査することで、合成したメソポーラスシリカの構造などがイオン伝導に及ぼす影響を調べた。

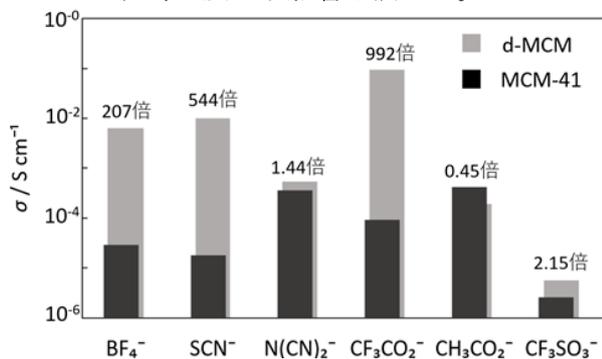


図 1 [EMIM]<sup>+</sup>系イオン液体/d-MCM もしくは MCM-41 の電気伝導度  $\sigma$  (30%wt, 100°C)

## 2. 実験

d-MCM は塩化ジオクタデシルジメチルアンモニウム、オルトケイ酸テトラエチル、28% アンモニア水、メタノール、蒸留水を 0.753 : 1 :

20.8 : 172 : 51.2 の重量比で混合し、室温で 48 時間放置した後、ろ過し、窒素雰囲気下 540°C で 10 時間焼して得た。一方、MCM-41 は Dong らが報告した方法<sup>3)</sup> に従い合成を行った。d-MCM と MCM-41 の構造は XRD, BET, SEM などを確認した。試料は直径 10 mm、厚さ 0.5 mm 程度のペレットに加圧成形し、イオン液体 [EMIM][TFSI] を添加した。これらの試料について TG/DTA、交流インピーダンスなどの測定を行った。また、再現性を確認するため、図 1 に示したイオン液体についても同様の準固体化試料を作製し、測定を行った。

## 3. 結果および考察

合成した d-MCM の比表面積は、607.1–854.1  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$  となり、多孔質であることが確認できた。一方、XRD パターンには、細孔が六方晶構造をもって規則正しく配列することを示すピークが確認できなかったことから、配列の規則性が失われていると言える。SEM 観察では、直径 1–3 nm 程度の丸い形状が確認できた(図 2)。100°C における 30%wt [EMIM][TFSI] /d-MCM の  $\sigma$  は  $4.05 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$  となり、[EMIM][TFSI] /MCM-41 よりも 13 倍高くなることが分かった。

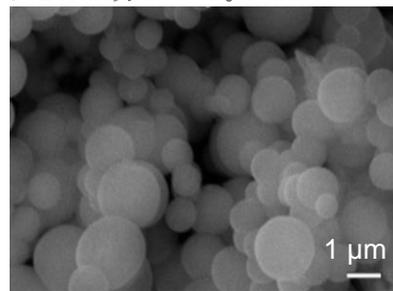


図 2 d-MCM の SEM 写真

- 1) Y. Tominaga *et al.*, J Power Sources, **146**, 402–406 (2005).
- 2) アイマン 他, 高専シンポジウム in 小山 (2019).
- 3) X. Dong *et al.*, Microporous Mater, **81**, 235–240(2005).

お問い合わせ先

氏名：田中 晋

E-mail : s-tanaka@yonago-k.ac.jp