

PF-01 鉛電池へのリグニン添加効果の基礎的評価方法の検討

(鈴鹿高専生物応用化学科¹、森林総合研究所²)

○アンケイリン¹・平井信充¹・眞柄謙吾²

キーワード：鉛電池、リグニン、サイクリックボルタンメトリー、電気化学

1. 緒言

鉛電池は大容量電池の主流として広く利用されている二次電池の一つであり、主に自動車のバッテリー、非常時バックアップ電源などに用いられる。メリットは使用温度域が広くて低コストである。しかしサイズが大きくて重く、また、充電性能が悪いという欠点を有する。鉛電池の負極にスルホン化リグニンが含まれている。リグニンとは木材に20～30%含まれている植物系内で生合成される有機高分子材料である。低温急速放電性能をはじめとするいくつかの性能が改善されるものの、充電性能が悪化するという問題がある。そこで、放電性能などのその他の性能を保ちつつ、充電性能の悪化の少ないリグニンが必要だと考えられる。本発表では、サイクリックボルタンメトリー(CV)を用いて鉛電極反応に及ぼす各種リグニンの添加効果を調べた結果について報告する。

2. 実験方法

CV測定は、三電極方式で行い、対極には鉛板、作用極には鉛板、参照電極にはHg/Hg₂SO₄電極を用いた。電解液は純水100mLに部分脱スルホン化リグニン(以下、リグニン)(日本製紙製Vanillex N)を0.1g溶かした溶液を、99mLの(1+3)硫酸水溶液に1.0mL添加した溶液を50mL用いた。電位走査範囲は-1.0V～-1.2Vであり、電位走査速度は10mV/secで200cycle行った。比較のため、(1+3)硫酸50mLのみでリグニン無添加の電解液を用いた。また、スルホン基量の異なるスルホン化リグニンを用いて同様の実験を行った。

3. 結果と考察

無添加時のCVを図1に、リグニンVanillex N(VN)添加時のCVを図2に示す。-1V近傍の正の電流ピーク(アノード酸化ピーク)が鉛電池負極の放電に、-1.08V近傍の負の電流ピーク(カソード還元ピーク)が鉛電池負極の充電に相当する。CVの形状は、1サイクル(点線)時には、VN添加時と無添加時で大きな差が見られなかった。一方、200サイクル時(実線)は、無添加時と比較して、VN添加時の充電ピークは小さいことがわか

った。また、このとき、VN添加時の電極表面には硫酸鉛層の蓄積が見られた。この結果は、リグニン添加時に充電性能が悪化するという実鉛電池の傾向と一致しており、実鉛電池を反映したCV評価方法を確立できたと考えている。なお、スルホン基量の異なるスルホン化リグニンを添加した際の評価も行った。この結果は当日報告する。

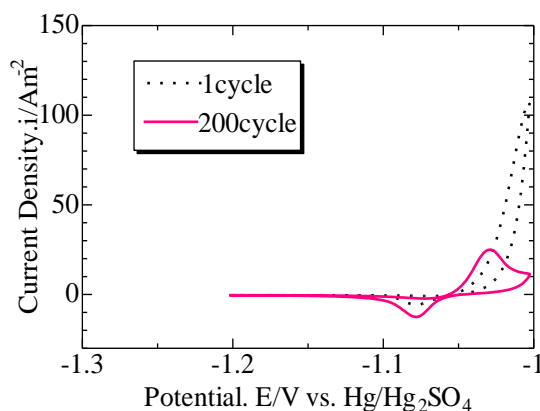


図1 リグニン無添加時のCV測定結果

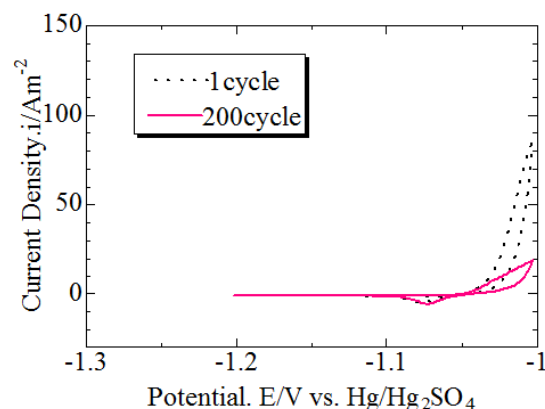


図2 リグニン添加時のCV測定結果

問い合わせ先
氏名：平井信充
E-mail：hirai@chem.suzuka-ct.ac.jp

(米子高専物質工¹・米子高専技教セ²・日大³・(株)氷温研⁴)○佐無田陸¹・伊達勇介¹・須崎萌実¹・日野英彦²・藤井貴敏³・
青木 薫¹・福間康文⁴

キーワード：生米，加圧，低温処理，粳米，アミログラム

1. 緒言

温水浸漬により炊き上げた米飯は、常温浸漬に比べ還元糖量の増加や食味等に優れるとされ、多くの電子炊飯器のプログラムに組み込まれている。一方、低温での浸漬については米の最大給水量の増加等により、室温下による浸漬処理を行った場合と比べ、物性評価および官能試験のいずれにおいても炊飯した米飯の食味が向上するという結果が得られている^[1]。しかし、低温浸漬における米への吸水は数時間を要するため、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、低温浸漬下におけるガス加圧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、加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. 実験方法

試料米には鳥取県産コシヒカリを用いた。洗米した生米 50 g を 25℃ (常温) または -1℃ (低温) の水道水に 5~180 分間浸漬させた後、1600 rpm で 1 分間遠心脱水を行い、米の重量を測定することで吸水率を測定した。また、圧力容器に 50 g の米を入れ、窒素ガスでゲージ圧 0.06 MPa となるよう加圧し、常圧下と同様に評価した。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。炊飯した米飯の含水率を測定するため、米 300 g を 25℃ の常圧または -1℃ の加圧条件で 2 時間浸漬させた後、0~24 時間保温を行い、110℃ で 5 時間乾燥させ重量を測定した。この方法で炊飯した米飯に対して 10~60 代の 25 人を対象に官能試験を行った。官能試験は色の良さ、香りの良さ、甘みの強さ、粘りの強さ、米の柔らかさの 5 項目で評価した。また、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った。成分分析は、米飯の抽出液を試料として用い、HPLC により遊離アミノ酸、フェノール硫酸法により遊離全糖を測定した。

3. 結果と考察

常温と低温で生米を 5~180 分浸漬させたところ、常温では 60 分で吸水率が最大になり、

低温では約 80 分で最大となった。また、最大吸水率は、常温浸漬よりも低温浸漬が高くなる傾向にあり、常圧あるいは加圧下の両条件で同様であった。各条件で 60 分間米を浸漬させた際の吸水率を図 1 に示す。図から加圧下では常温では最大給水率がさらに約 2%、低温でも約 1.5% 程度増加したことが分かる。浸漬時の加圧は米の最大給水率を増加させ、吸水時間も短縮することが可能となることが明らかとなった。生米の含水率は常温・常圧で浸漬したものに比べ、低温・加圧で浸漬したものが高く、炊飯時も同様の傾向を示した。また、低温・加圧条件で浸漬後に炊飯した米飯は、保温時の含水率の低下速度も 20% 程度低く、老化ににくいことが明らかとなった。官能試験の結果ではすべての項目においても低温・加圧のほうが高い評価を得られた。成分分析の結果、低温処理を行ったものは、総遊離アミノ酸が 40%、遊離全糖が 70% 程度増加しており、官能試験の結果を支持するものであった。

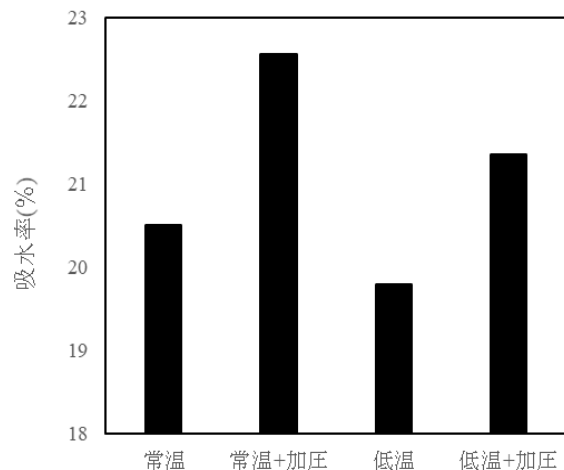


図 1 60 分間浸漬した米の吸水率

[1] 藤井ら, 氷温, 17, 11-15 (2017)

お問い合わせ先

氏名：伊達勇介

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

キーワード：バイオフィーム、成長過程、光学顕微鏡、海洋性ビブリオ菌

1. 研究の背景、目的

バイオフィームとは、生物由来の膜状物質であり、細菌の作用により材料表面に形成されている。また、あらゆる場所に存在しており、自然界にも広く存在する。成長過程は、最初に表面に水がつき、イオン・有機物の吸着が起こり、微生物が付着し、微生物の増殖と重合物質の生産が起こり、最後に微生物コロニーが出来る。バイオフィームの問題点には、金属の腐食、パイプつまり、虫歯、病院内で形成されると感染症、食品表面に形成され腐食するなどがある。このようにバイオフィームは様々な問題の原因となっていることから、その生成防止や除去方法を考えなければならないが、現在は対処療法的なアプローチに留まっている。基板の種類や表面の粗さ等により、バイオフィームが生成する過程の観察が重要である。

従来の観察方法には、電子顕微鏡、共焦点レーザー顕微鏡、原子間力顕微鏡などがあるが、これらの顕微鏡は、液中で基板近傍に存在し、さらにはやわらかい形状のバイオフィームを液中その場で観察するには困難である。著者らの先行研究では、光学顕微鏡で位置合わせを行った後、走査型イオン伝導顕微鏡(SICM)を用いることによりこれらの課題をクリアしバイオフィーム形態の液中その場観察に成功した。しかしながら、SICMは局所観察であるため、再現性の確認などが不十分である。

そこで本研究では様々な実験条件でバイオフィームの生成過程を光学顕微鏡により液中その場観察し、どういったバイオフィームが光学顕微鏡で観察されるかについて再現性も含めて観察を行ったので報告する。

2. 実験方法

菌は常温(22℃)で活性し、バイオセーフティレベル1である海洋性ビブリオ菌(*Aliivibrio Fisheri*, JCM18803、理研)を用いた。マリン寒天培地でビブリオ菌を1~2日間培養した後、マリン液体培地100%で構成された1.0 mlの液体と培養したビブリオ菌を直径35 mmのシャーレに入れ、倒立型光学顕微鏡(Axio Observer.A1, Carl Zeiss 社製)を用いて、底面にピントを合わせてシャーレの基板表面を定点で4日間観察した。

3. 実験結果および考察



図1：観察開始直後



図2：17時間後

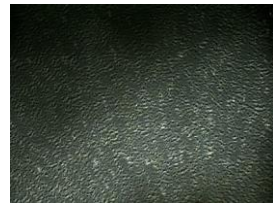


図3：35時間後



図4：96時間後

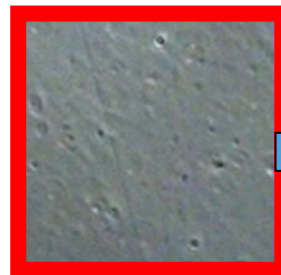


図5：拡大図(図1)



図6：拡大図(図2)

得られた顕微鏡像(一辺約900 μm)の経時変化を図1から図4に示す。図5と図6(一辺約90 μm)は、図1と図2の一部を拡大したものである。図1から図4と時間経過に伴い、顕微鏡像中に見られる小さい点が増加していることがわかる。これは菌数の増加を示している。また、図5では小さい点のみが見られるのに対し、図6では中央部に膜状の付着物が見られる。これはシャーレ底面に形成したバイオフィームであると考えている。なお、培地の濃度を薄くした場合や、グルタルアルデヒド等バイオフィームの固定化が期待できる試薬を添加した場合の観察結果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

PF-04 メカノケミカル法による LIB 正極材の F 固定に関する検討

(仙台高専 マテリアル環境工学科¹、仙台高専 総合工学科²)

○石川 美穂¹・葛原 俊介²

キーワード：リチウムイオン二次電池(LIB)、正極材、フッ素、メカノケミカル法、Ca 化合物

1. 緒言

リチウムイオン二次電池(LIB)の需要と廃棄量は年々増加している。Li を全量輸入に頼る我が国では、廃 LIB からの高純度 Li_2CO_3 回収は重要な課題の一つである。しかし、正極材に含有する PVDF 中の F が回収品純度悪化の一因となっている。本研究では、廃 LIB から Li 回収と F 固定を同時に実現するため、Ca 化合物を用いたメカノケミカル法に着目した検討を行った。

2. 実験方法

Li 浸出試験

$\text{C/LiCoO}_2(\text{mol/mol})=2.5$ の混合比で全量 5 g の正極材モデル試料を調製した。

F 固定・Li 浸出試験

上述した正極材モデル試料の他に (1) $\text{LiCoO}_2+\text{PVDF}$ 、(2)(1)の試料に F 固定剤として CaCO_3 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 CaO を添加した試料を調製した。試料重量を 5 g とし、PVDF 濃度を 10 wt.%、Ca 化合物濃度を 0、5 wt.% とした。

ボールミル試験

容積 250 ml の Zr 製容器を用いて、媒体ボール (Zr 製、 $\phi:15$ mm) を充填率 30% で投入し、その後試料 5 g を入れた。容器を遊星ボールミル装置にセットし、回転数 350 rpm で粉砕した。表 1 に装置の作動条件を示す。発熱を防止するため、15 min 作動、15 min 休止を 1 セットとし、セット数を変化させた。粉砕処理終了後、試料を容器内から取り出し、100 ml の容器に入れ、超純水でメスアップした。その後 60 min、25 °C で超音波溶解を行った。超音波溶解後、濾過を行い、超純水で 500 mL にメスアップした。

セット数	2	4	8	16
作動時間[h]	0.5	1	2	4
休止時間[h]	0.5	1	2	4

表 1 遊星ボールミル装置の作動時間

Li と F の定量分析

試験後の濾液を、Li は ICP-AES、F はイオンクロマトグラフィーでそれぞれ分析した。分析結果を基に Li と F それぞれの浸出率を算出した。

3. 結果と考察

図 1 に Li 浸出率の経時変化を示す。Li 浸出率は作動時間の増加に伴い、増加する傾向を示した。作動時間 4 h のときが最も高く、半分以上の Li を浸出させることが可能であると分かった。

図 2 に CaCO_3 添加による F 浸出率を Ca 化合物無添加の場合と比較して示す。 CaCO_3 未添加の場合、F は 45% 程度浸出した。半分以上の F が浸出していないため、PVDF が未反応もしくは無機化していないためであると考えられる。Ca 化合物の F 固定能を定量的に把握するためには、作動時間を増加させて F 浸出率を増加させる必要がある。また CaCO_3 の添加による F の固定量から Ca の未反応率を算出すると 73% であった。また、 CaCO_3 添加による F 浸出の減少量から固定率は 39% と推算した。 CaCO_3 の添加量は十分であるので、作動時間を増加させる検討が必要であることが明らかとなった。

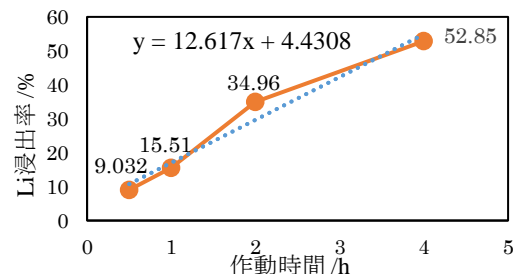


図 1 Li 浸出率の経時変化

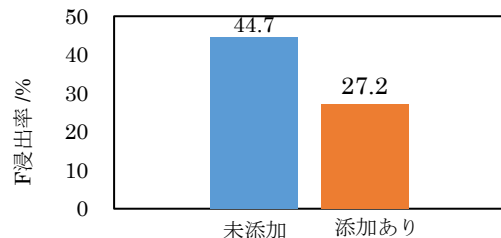


図 2 CaCO_3 添加による F 浸出率の比較

お問い合わせ先

氏名：葛原 俊介

E-mail : kuzuhara@sendai-nct.ac.jp

イオン対機構

(久留米高専専攻科物質工学専攻¹、久留米高専生物応用化学科²)○平瀬 菜々¹・古賀 比奈子²・吉谷 志穂²・辻 豊²キーワード：Phenonium ion・イオン対・原系復帰・¹⁸O-Scrambling・¹³C-Scrambling

1. 緒言

2-Phenylethyl Tosylates のソルポリシスは k_{Δ} 機構と k_s 機構が競争する。 k_{Δ} 機構では Phenonium ion (P.I.) を経由し、その挙動に興味をもたられている。藤尾らは、¹³C-¹⁸O 二重トレーサー法によるイオン種中間体からの原系復帰法の確立を目指し、この基質のアセトリシスに適用し、P.I. を含むイオン対中間体からの原系復帰を報告している。この方法は同時に ¹⁸O と ¹³C の二つの Scrambling を観測できるため、これらの比較は P.I. を含むイオン対の挙動に関する知見が得られることが期待される。そこで今回、4-Me と 4-MeO 置換 1-¹³C, sulfonyl-¹⁸O₂ 二重標識化合物を合成し、そのアセトリシス反応を ¹³C NMR で追跡し、その反応機構について詳細に検討を行った。

2. 実験

二重標識化合物約 5 mg を 0.7 mL の AcOD₄ に溶解し、NMR サンプル管に封入し、50°C で反応させた。冷却により反応を止め ¹³C NMR 測定を行った。再び適当な時間反応させ同じ操作を繰り返すことにより反応を追跡した。¹³C NMR の測定は、初めにすべての ¹³C 標識化合物をカバーする条件 (観測中心 55 ppm, 観測範囲 60 ppm) で測定を行い、各成分の比を決め、次に α -¹³C-OTs のピーク (71.1 ppm) を中心とした細密測定により ¹⁶OTs と ¹⁸OTs の比を決定した。これらの比を用い、各反応時間における成分比 ($[\alpha$ -¹³C-OTs] など) を求めた。

3. 結果及び考察

二重標識化合物が P.I. を経由する反応を図 1 にまとめる。4-Me と 4-MeO とともにこの図中のすべての化合物が検出され、P.I. の形成、P.I. からの原系復帰が確認された。理論上、原系復帰は、¹³C-Scrambling では $[\alpha$ -¹³C-OTs] : $[\beta$ -¹³C-OTs] = 1 : 1、¹⁸O-Scrambling では $[\sup{16}\text{OTs}] : [\sup{18}\text{OTs}] = 1 : 2$ となる。よって、 $[\beta$ -¹³C-OTs] × 2 および、 $[\sup{18}\text{OTs}]$ × 3 は原系復帰による [OTs] を表す。二つの値を比較した (図 2)。両置換体ともに傾き 1 の直線を上にプロットされた。イオン対におけるスルフォナート内の三つの酸素は等価になっている。4-Me と 4-MeO の違いは、4-MeO は $[\alpha$ -¹³C-OAc] =

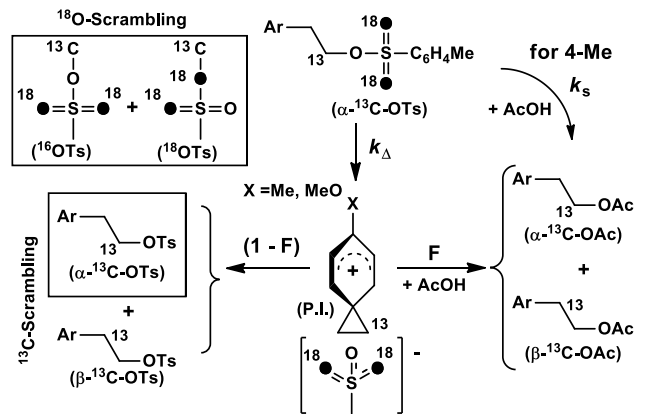


図 1. 1-¹³C, sulfonyl-¹⁸O₂ 二重標識 2-Phenylethyl OTs のアセトリシス

$[\beta$ -¹³C-OAc] であるのに対し、4-Me は $[\alpha$ -¹³C-OAc] > $[\beta$ -¹³C-OAc] であった。4-MeO は k_{Δ} 機構のみで進行するが、4-Me は k_s 機構が競争する。 $[\alpha$ -¹³C-OTs] + $[\beta$ -¹³C-OTs] の時間変化から生成物生成速度 k_t を、 $[\alpha$ -¹³C-OTs] - $[\beta$ -¹³C-OTs] の時間変化からイオン化の速度 k_i を求め、 $F = k_t/k_i$ を定義し、この反応のソルポリシス機構について議論する。

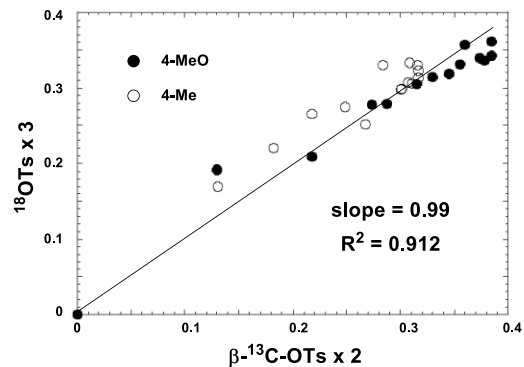


図 2. 二つの方法による原系復帰の比較

お問い合わせ先
氏名：辻 豊
E-mail：tsuji@kurume-nct.ac.jp

キーワード：メイラード化合物, 抗酸化能, 脂質包括物, 包括率

1. 緒言

高度不飽和脂肪酸を含む脂質は空気に触れると容易に酸化する。これを抑制する方法として、脂質を糖やタンパク質で被覆する包括法がある。被覆材（以下、包括剤）の物性に脂質包括物の品質（抗酸化能、包括率）が依存することは既往の研究から明らかである。

メイラード化合物は乳化能や抗酸化能を有し、これを脂質の包括化に用いることで脂質の酸化を抑制できるだけでなく、包括物を調製した際の包括率を向上できると予想している。

そこで、本研究ではメイラード化合物を4種の糖(アスコルビン酸, グルコース, セロビオース, キシリトール)とγ-アミノ酪酸(以下, GABA) から調製した。その中でアスコルビン酸から調製したメイラード化合物の抗酸化能を測定し、大豆油の包括助剤として脂質包括物を調製した。

2. 実験

(1)メイラード化合物の作成

試験管に GABA と還元糖をモル比 1:1 で混合し、蒸留水を加え 10 wt% 溶液を調製した。この溶液を 80 °C で加熱し、色の経時変化を目視で観察した。その後、凍結乾燥によりメイラード化合物を得た。

(2)抗酸化能の測定

抗酸化能測定のための DPPH をエタノールに溶解し、測定溶液を調製した。これに本研究で調製したメイラード化合物を加え、溶解させた。溶解後、この溶液の吸光度（波長 520 nm）を測定した。

(3)脂質包括物の調製・包括率の測定

メイラード化合物：デキストリン：大豆油を重量比 10:5:3 の割合で混合し、ホモジナイザーで2分間攪拌し、エマルジョンを得た。このエマルジョンを凍結乾燥し、脂質包括物を得た。

脂質包括物の包括率を求めるために未包括油量、および全油量を測定した。

脂質包括物の未包括油量は次の方法で測定した：石油エーテルに調製した脂質包括物を分散させ、50 °C で加熱しながら攪拌した。濾過した後、石油エーテルを減圧下で除去し、残差の重量を測定した。これを未包括油量とした。

脂質包括物の全油量は次の方法で測定した：脂質包括物を NaOH 溶液で溶解させた。

ここにメタノール-クロロホルムを加え、脂質を抽出した。メタノール-クロロホルム層を分取し、減圧下で溶媒除去した。残差の重量を測定し、これを全油量とした。

測定した未包括油量および全油量から以下の式を用いて包括率を算出した。

$$\frac{\text{全油量}(g) - \text{未包括油量}(g)}{\text{未包括油量}(g)} \times 100 = \text{包括率}$$

3. 結果と考察

(1)メイラード化合物は水溶液中で褐色を呈する。本実験で検討した4種類の糖および GABA からなる水溶液は、加熱後に褐色となった。これより、調製に用いた水溶液を加熱したことによりメイラード化合物を生成したと判断した。

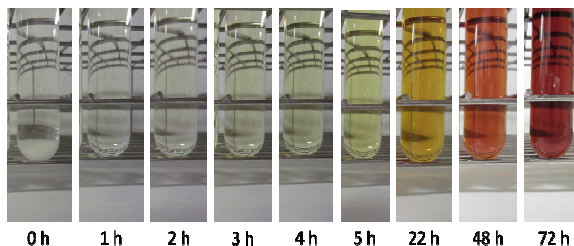


図 1. メイラード反応の経時変化

(2)DPPH 溶液は、その溶液中に抗酸化能を有するものが共存すると、共存前と比較して 520 nm の吸光度が低下する。DPPH 溶液に本研究で調製したメイラード化合物を加えると、その混合溶液の吸光度が低下した。これにより本研究でのメイラード化合物が抗酸化能を有することが確認された。

(3)メイラード化合物とデキストリンを包括剤として用いて大豆油を包括化した。この脂質包括物の包括率を測定したところ、10 wt% 程度であった。この値は、デキストリンのみで包括化したものと同様の値であり、予想した包括率の向上を確認することができなかった。しかし、表面率の測定に問題があることが確認されたため、現在別の方法で再検討している。

お問い合わせ先

氏名：峰本 康正

E-mail : mine@nc-toyama.ac.jp

(仙台高等専門学校)

○山田寛人 葛原俊介

キーワード：LIB、Li 回収、F 除去

1. 緒言

近年、電気自動車の普及によりリチウムイオン二次電池(LIB)の需要が高まり、価格が高騰している。そのため廃 LIB からの Li 回収は資源確保の観点から重要な課題の一つである。本研究では高純度な Li を回収するために廃 LIB に含まれる F(4.2 wt.%)除去の検討を行っている。本報では廃 LIB に Ca 材を添加した時の F 除去効果、Ca 材の添加による Li 回収率に及ぼす影響に関して検討した結果を述べる。

2. 実験方法

試料：廃 LIB から取り出した正極材をカッターミルで粒径 250 μm 以下に粉砕した。100 $^{\circ}\text{C}$ に設定した乾燥器で 1 day 乾燥したものを用いた。正極材に Ca 材(CaO, CaCO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$)を添加して試料を調製した。試料への添加化合物濃度を 0~10 wt.% に設定した。

焼成試験：図 1 に焼成試験装置概略を示す。混合試料 5 g をアルミナポートに乗せ、石英管中央部に挿入した。雰囲気ガスとして Ar を用い、流速 100 mL/min に設定した。室温から 100 $^{\circ}\text{C}$ 、100 $^{\circ}\text{C}$ から設定温度(500 $^{\circ}\text{C}$ ~900 $^{\circ}\text{C}$)までの 2 段階で昇温を行い、共に 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の昇温速度とした。焼成試験終了後、焼成残渣をメノウ乳鉢で手粉砕し、超純水 300 mL を加えて室温で 1 h 超音波を照射した。その後、濾過を行い、濾過残渣と濾液に分けてそれぞれ分析サンプルとした。

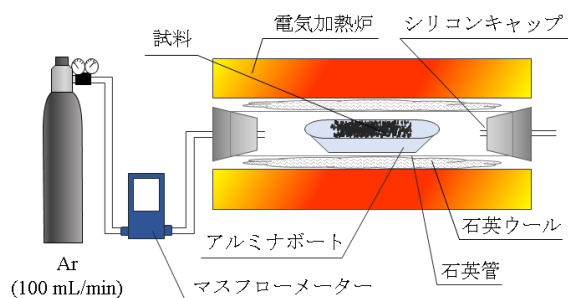


図 1 焼成試験装置概略

濾過残渣と濾液の分析：濾過残渣と濾液中の金属濃度を ICP-AES、濾液中の F を IC でそれぞれ定量分析を行った。

3. 結果と考察

図 2 に Ca 材添加試料における焼成温度と Li 浸出率の関係を示す。600 $^{\circ}\text{C}$ ~900 $^{\circ}\text{C}$ では CaCO_3 の方が $\text{Ca}(\text{OH})_2$ よりも、Li が浸出していることが分かる。しかし焼成温度が 500 $^{\circ}\text{C}$ 、添加試料が $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の場合 Li の浸出率が最も高いことが分かる。

焼成温度と F 浸出率の関係を図 3 に示す。添加試料が CaCO_3 の場合、焼成温度が 700 $^{\circ}\text{C}$ 以上で F 浸出率が減少して、最大で 96% の F 除去に成功した。

また、図 2、図 3 より Li の回収率ができれば F の除去率が下がり、Li の回収率が減れば F の除去率が上がるということがわかった。

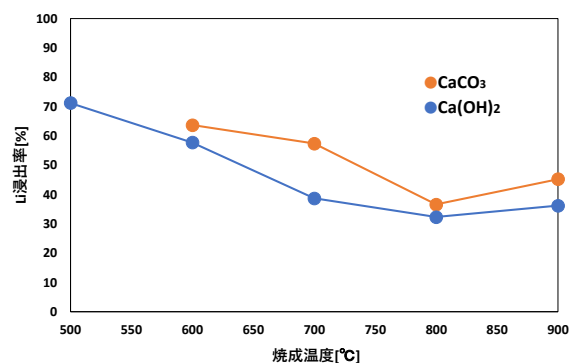


図 2 焼成温度と Li 浸出率の関係

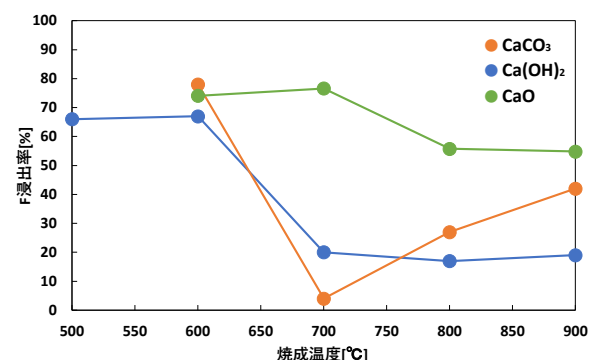


図 3 焼成温度と F 浸出率の関係

お問い合わせ先

氏名：葛原俊介

E-mail：kuzuhara@sendai-nct.ac.jp

(小山高専¹、米子高専²、長岡高専³)○川津匡吾¹・福原信太郎¹・亀山雅之¹・梶間由幸²・鈴木秋弘³

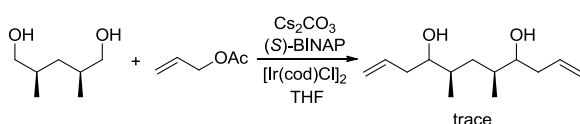
キーワード：立体選択的アリル化、イリジウム触媒、水素移動、ペンタンジオール

1. 緒言

デオキシポリプロピオネート骨格はポリケチドなどの天然物に含まれる構造である。ディクチオスタチンなどの抗がん物質にデオキシポリプロピオネート骨格は含まれており、この骨格の炭素鎖延長反応は天然物合成において有用な反応である。

最近、キラル配位子を有するイリジウム触媒を用いた酢酸アリルによる、第一級アルコールおよびジオールの水素移動を経由したアリル化反応が Krische らから報告されている^{1,2}。この反応では、イリジウムによるアルコールの酸化を経てアリル化されることが特徴である。

そこで、この反応を *meso*-2,4-ジメチルペンタン-1,5-ジオールに用いれば、デオキシポリプロピオネート骨格の炭素鎖を延長できると考えた。現在まで、*meso*-2,4-ジメチルペンタン-1,5-ジオールのアリル化反応の満足できる結果は得られていない。また、Krische らのジオールのアリル化は、反応に3日間を要することが問題である。

Scheme 1. Iridium-Catalyzed Allylation of *meso*-2,4-Dimethylpentane-1,5-diol

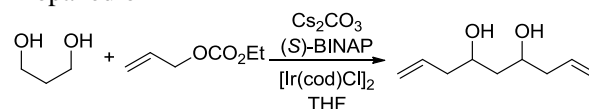
今回、我々はこれらの問題を解決するため、種々の脱離基を有するアリル化剤の検討を行った結果、およびアルコールをシリル化した後、GC、GCMS により経時変化を調べた結果について報告する。

2. 実験および結果

2.1 イリジウム触媒を用いたプロパンジオールの炭酸アリルエチルによるアリル化

Krische らの報告に従い、封管中にモレキュラーシーブス、炭酸セシウムを加え減圧乾燥した後、(S)-BINAP および [Ir(cod)Cl]₂、*m*-ニトロ安息香酸、炭酸アリルエチルを THF 中、90 °C で1時間反応させた。その後プロパンジオールを加え、90 °C で3日間反応させた。

Scheme 2. Iridium-Catalyzed Allylation of Propanediol

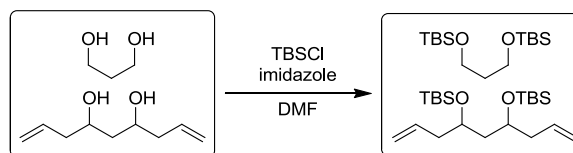


反応混合物を ¹H NMR により分析した結果、目的物のシグナルが確認できなかったため、反応は進行していないと考えた。さらに、種々の脱離基を有するアリル化剤を用いたアリル化反応を行った。

2.2 GC によるジオールのアリル化反応の経時変化

プロパンジオールを DMF 中、*t*-Butyldimethylchlorosilane (TBSCl) とイミダゾールにより処理し、対応する標品へ変換した。次に、反応中の混合物をシリル化誘導体に変換して GC、GCMS によりプロパンジオールのアリル化反応を調べた。

Scheme 3. Silylation of the Reaction Mixture



このアリル化反応は、まずイリジウムによりアルコールがアルデヒドへ酸化され、次にアリル化が進行する。そのため今回用いた *meso*-2,4-ジメチルペンタン-1,5-ジオールでは、一方のアルコールが酸化された後、分子内アセタール化によりラクトールが生成するため反応系が複雑になると考えられる。

参考文献

- (1) Kim, I. S.; Ngai, M. Y.; Krische, M. J. *Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6340.
- (2) Lu, Y.; Krische, M. J. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 3105.

氏名：亀山雅之

E-mail：kameyama@oyama-ct.ac.jp

キーワード：バイオフィルム、TOC 測定、A3 法、クリスタルバイオレット法

1. 背景

鉄鋼スラグとは、鉄鋼製造プロセスの副生物であり、ほぼ全量がリサイクルされている。なかでも転炉系製鋼スラグは、競合する他のリサイクル材料の存在によりリサイクル用途の拡大が求められている。スラグの特徴を活かしたリサイクル例として藻場創生への応用があげられる。これはスラグを海に沈めた際にスラグからリンや鉄が溶出し、海藻の生育が促進されるというものである。海藻がスラグ表面に付着する前段階としてバイオフィルムが生成されるが、バイオフィルムと海藻生育の関係は明確ではなく、バイオフィルムの定量方法さえも確立されていない。本研究室の先行研究により、従来法の適用が困難なスラグ上バイオフィルムの定量法として、TOC(Total Organic Carbon)測定と ATP ふき取り検査(A3 法)を確立したが、従来法であるクリスタルバイオレット染色による定量法との関係は明らかでない。

そこで本研究では、従来法であるクリスタルバイオレット染色による定量法と TOC 測定、A3 法による定量法をガラス上のバイオフィルムに対して比較した結果について報告する。

2. 実験方法

前準備として海洋菌(JCM18803)のコロニーを試験管に入れ、液体培地にとり 22°C で 2 日間培養を行った。それを 2 倍、4 倍、8 倍、16 倍希釈し、濃度ごとに約 25mm×25mm のガラスを 3 枚ずつ浸漬した。2 日間後、水気を抜きクリスタルバイオレットを滴下し、30 分間静置した。ガラスを 1 枚あたり 1 分ずつぬめりが取れないようにしながら水道水で洗浄し、乾燥後、色計測機器で色を確認した。また、染色済みのガラスを各濃度一枚ずつ選びアルコール 20ml に 1 時間浸漬し溶出したクリスタルバイオレットの色を吸光度計で測定した。

3. 結果及び考察

クリスタルバイオレットによって染色した試料の色計測機器での明度および彩度の測定結果を図 1 に示す。縦軸が明度、横軸が彩度である。図より培地濃度が高いほど、概ね明度が高く、彩度が低いことがわかる。よって培地濃度が高いほど、概ね濃く染色されており、バイオフィルム量が多いことがわかった。また、明度および彩度から得られた色差を図 2 に示す。図より培地濃度が高いほど、色差が大きいこと

がわかる。表 1 はクリスタルバイオレット溶出液の吸光度計の測定結果である。濃度が増大するほど吸光度も増大しており、バイオフィルム生成量も増大していると考えられる。よって、色計測機器の結果と吸光度計の結果は一致していると言える。なお、TOC 測定や A3 法の結果については当日発表する。

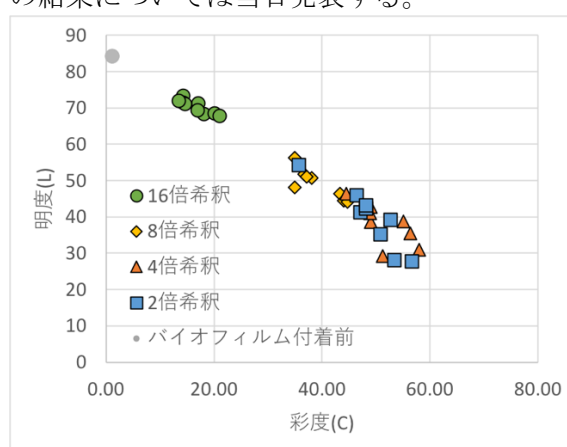


図 1 染色後の明度－彩度測定結果

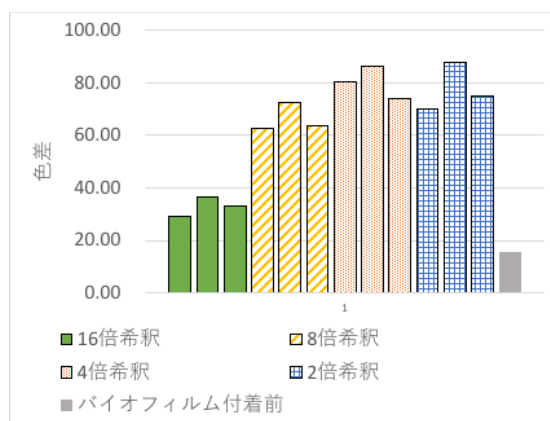


図 2 各培地濃度における色差評価

表 1 各培地濃度における吸光度の変化

希釈度 (倍希釈)	2	4	8	16
吸光度	1.645	1.444	0.475	0.076

問い合わせ先

氏名：平井信充

E-mail：hirai@chem.suzuka-ct.ac.jp

多色型メカノクロミック発光

(久留米高専専攻科物質工学専攻¹、久留米高専生物応用化学科²、九大先導研³)○吉瀬里穂子¹・クリストポル・ダフィン²・松本泰昌³・石井努²

キーワード：メカノクロミック発光、ドナー・アクセプター、多色発光、固体発光

1. 緒言

メカノクロミック発光 (MCL) とは、すり潰し等の機械的刺激の印加により発光色が変化する現象である¹。先に当研究室では、ドナー・アクセプター型トリフェニルアミン・ベンゾチアゾール色素が MCL を示すことを見出している²。ドナー部位の立体要因により生じた結晶内空間が機械的刺激により崩壊し、分子配列の再配向に基づきアモルファス相が形成される。このときスタッキングや平坦化が進行することで発光帯が長波長シフトするメカニズムである (Fig. 1)。更にホルミル基を導入した **1** では、上記の空間を有する結晶構造に加え、新たな初期構造も生じ、両者が MCL を示すことで多色発光変化が発現した。ここでは、ホルミル基の関与する二次的相互作用が多色 MCL の鍵となっている (Figs. 1 and 2)³。

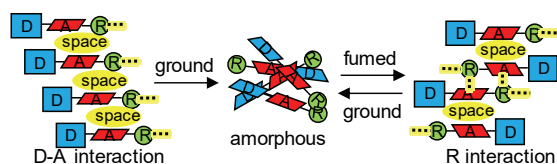


Fig. 1. Mechanochromic Luminescence.

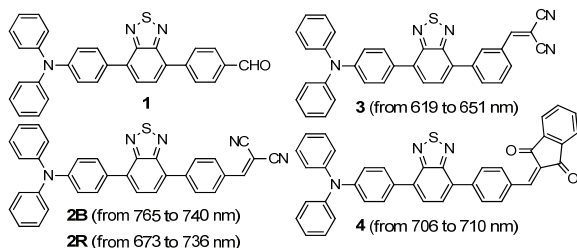


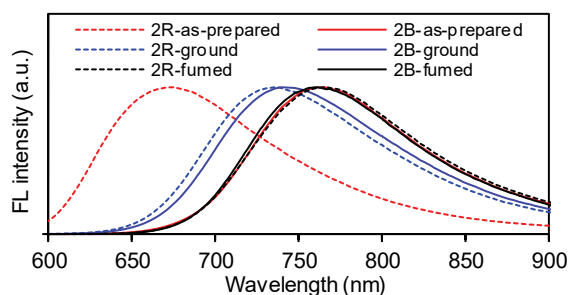
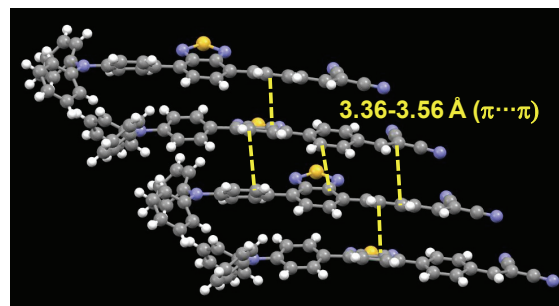
Fig. 2. Chemical structure of 1, 2, 3 and 4.

本研究では、多色型 MCL の一般性の確立と、新規発光変化システムの構築を目指し、新たな二次的相互作用部位としてジシアノエチレン部位を導入した色素 **2-3** 及びイン

ダンジオン部位を導入した色素 **4** の MCL について検討を行った (Fig. 2)。

2. 結果及び考察

パラ位にジシアノエチレン部位を導入した **2** では、黒色結晶 **2B** と赤色結晶 **2R** の 2 種の初期構造が得られた。**2B** では、すり潰しにより発光帯が短波長シフトし、従来と異なる多色型 MCL が認められた (Fig. 3)。溶媒蒸気噴霧により、初期構造への可逆的な戻りも確認できた。一方 **2R** はすり潰しにより長波長シフトを与え、溶媒蒸気噴霧後は不可逆的な **2B** 初期構造への転移を示した。

Fig. 3. Fluorescence spectra of **2B** and **2R** in the as-prepared, ground, and fumed state.Fig. 4. Molecular packing of **2B** in the single crystal.

2B の単結晶 X 線構造解析より、ジシアノエチレン部位が関与するスタック構造が認

められた (Fig. 4)。本スタッキングは発光帯の長波長シフトを引き起し、すり潰しによりスタック構造が崩壊し、短波長シフトが生じたと判断できる。また、XRD 測定よりすり潰しによるアモルファス化が示唆され、すり潰しから溶媒蒸気噴霧後にかけて、結晶・アモルファス・結晶転移が確認された。

一方、対応するメタ体 **3** では、単一の初期構造のみが与えられた。すり潰しにより発光帯の 619 nm から 651 nm への長波長シフトが生じ、溶媒蒸気噴霧による可逆的戻りも認められた (Fig. 5)。これはパラ体 **2** が短波長シフトを伴う 3 色変化を示した結果と異なる。単結晶 X 線構造解析より、メタ配向に起因したねじれ構造により、初期構造での分子間スタッキングが困難であることが判明した (Fig. 6)。従って、メタ体 **3** ではドナー・アクセプター構造に起因した通常の MCL が生じている。以上の結果より、分子間スタッキングに有利なジシアノエチレン部の高い平面性を維持することで、短波長シフトを伴う多色発光を発現できることが示された。

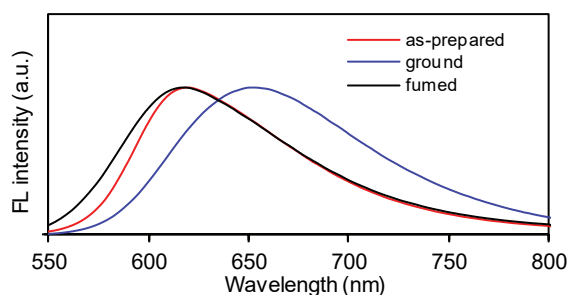


Fig. 5. Fluorescence spectra of **3** in the as-prepared, ground, and fumed state.

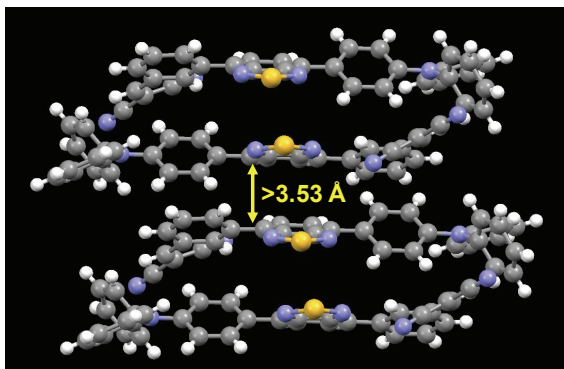


Fig. 6. Molecular packing of **3** in the single crystal.

インダンジオン部を有する **4** は、MCL 活性を示したが、シフト値は僅かであった (Fig. 7)。単結晶 X 線構造解析より、非常に

密なパッキングが示され、ドナー・アクセプター型由来の空間構造は崩壊していた (Fig. 8)。インダンジオン固有の強力なスタッキング特性が大きく寄与した結果である。以上より、空間構造を維持した状態でのスタッキング発現が多色型 MCL の必要条件であることが判明した。

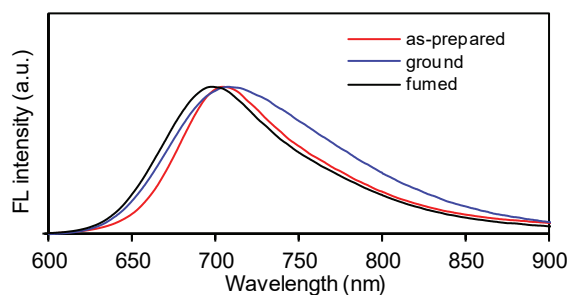


Fig. 7. Fluorescence spectra of **4** in the as-prepared, ground, and fumed state..

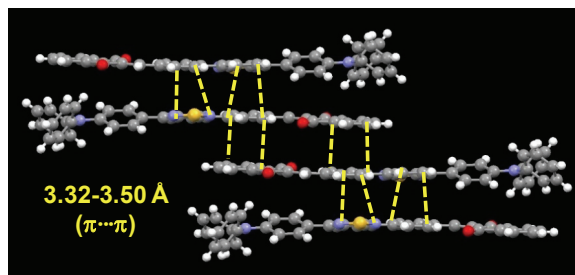


Fig. 8. Molecular packing of **4** in the single crystal.

3. 結言

本研究ではドナー・アクセプター型蛍光色素のメカノクロミック発光特性を検討した。従来の空間を維持した構造に加え、導入した置換基の二次的相互作用が関与する構造を得ることで、長波長シフトを伴う多色発光変化を達成できた。更に、強力なスタッキング特性を持つ置換基の導入により、空間を維持したままスタッキングを発現することで、短波長シフトを伴う多色発光変化の発現が可能となった。本スタッキング特性の調整により、メカノクロミック発光の発現と消失を制御できる知見も得ることができた。

参考文献

- 1) T. Kato et al., *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 1073.
- 2) T. Ishi-i et al., *New J. Chem.* **2019**, *43*, 4998.
- 3) T. Ishi-i et al., *to be submitted*.

問い合わせ先

氏名：石井 努

E-mail：ishi-i@kurume-nct.ac.jp

(久留米高専専攻科物質工学専攻¹、久留米高専生物応用化学科²)

○坂田一敏¹・神野拓也²・渡邊勝宏²

キーワード：ゴム、混練、SBR、粉殻灰

1. 緒言

ゴムの混練工程は、素練り工程を終えた可塑化ゴムに補強充填剤や加硫促進剤などを添加する「A練り」工程と、A練り後のゴムに架橋剤や加硫促進剤等を添加する「B練り」工程により構成されている。ゴム配合剤の添加順序、混練速度、混練時間、混練温度等の混練条件が、加硫（架橋）をはじめとするゴムの様々な特性に大きく影響するとされており、その相関性を追究することは極めて重要である。

本研究では、当研究室にてゴムの補強剤として注目しているイネの粉殻由来の天然フィラーを用いたゴム材料について、様々な混練条件でのゴムコンパウンドの調製と各種特性評価を行い、その相関性を調査した。

2. 材料及び実験方法

(1) ゴムコンパウンドの調製

Table 1 の配合表に準じ密閉型二軸ゴム混練機を用いてゴムコンパウンドを調製した。ベースゴムとして SBR (JSR1502) を使い、A練り工程については、ローター回転数 2 水準 (10, 20rpm) 混練機設定温度 2 水準 (ヒーターオフ、100°C) の計 4 水準で行い、B練り工程においてはすべて同条件で調製した。

Table 1 ゴム配合表

分類	配合剤	重量[g]	配合剤[phr]
原料ゴム	SBR	550	100
補強剤	粉殻灰	220	4
	シランカップリング剤	6.6	1.2
加硫促進剤	ZnO	16.5	3
	ステアリン酸	5.5	1
加硫剤	硫黄	9.625	1.75
加硫促進剤	BBS	5.5	1

(2) 最適加硫時間測定

キュラストメーターを用いて、加硫温度 150°C における、各ゴムコンパウンドのトルク-加硫時間曲線を作製し、最適加硫時間を推定した。

(3) 引張試験

各条件の加硫ゴムシート 2 枚からダンベル型打抜機 4 本ずつ試料片を作成し、テンシロン万能試験機を用いて引張試験を行った。

3. 結果及び考察

天然フィラーを配合した SBR ゴムコンパウンドについて、各 A 練り条件により得ら

れたゴムの引張試験より算出された 100% モジュラス (平均値) の比較を Fig1 に示す。

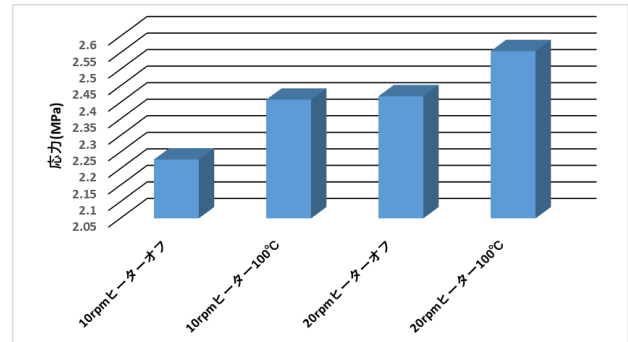


Fig. 1 応力-ひずみの 100%GL 比較

この結果から、A練り工程の混練速度がより速く、また A 練り工程を加熱条件下で行った方が、優れた引張特性を示すことがわかった。

次に、密閉型二軸ゴム混練機に係る各条件での混練時における消費電力値の比較を Table2 に示す。ゴムの製造現場においては、混練中の混練機に係る消費電力値を評価することで、混練機内部のゴムコンパウンドの練りの状態を計る指標とされている。

Table 2 各混練条件における混練時の消費電力

	全体(W)	A練りのみ(W)	B練りのみ(W)
10rpmヒーターオフ	1701.883	499.922	1201.961
10rpmヒーター100°C	1825.290	431.607	1193.683
20rpmヒーターオフ	1821.175	589.820	1231.355
20rpmヒーター100°C	2126.614	526.900	1599.714

高温で A 練りを行ったほうが、消費電力が少なくなることが明らかとなった。A 練り温度を高温にすることで、ゴムの可塑化が進みゴム弾性の落ち込みが見られ、各種ゴム薬品のゴム中への取り込みが良くなってゴム中での分散性が上がるため力学的特性が向上したと考えられる。加硫反応に関する考察についても併せて報告する。

4. 結言

ゴムの混練における A 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

側鎖にガラクトースを有する ポリメタクリレートの結晶化

(米子高専専攻科物質工学専攻¹, 米子高専物質工学科²)
○大山美里¹・小川和郎²

キーワード：ガラクトース 糖鎖高分子 結晶化 フィルム 熱処理

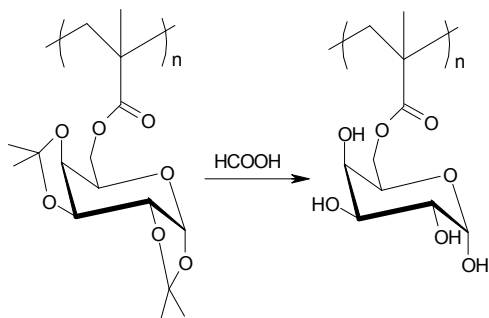
1. 緒言

糖鎖高分子とは主鎖や側鎖に糖を有する高分子化合物の総称で、主に生体機能性材料としての精密合成に関する研究が多くなされている。しかし、結晶構造などの機械的性質に着目した研究例はほとんどない。これらのことから、本研究室では糖鎖高分子を結晶化させることで、新たな用途開発を試みている。これまでに、保護基を導入したガラクトースを側鎖に有するポリメタクリレートをアニオン重合によって合成し、脱保護による結晶化への影響を検討してきた。また、脱保護前後のポリマーからフィルムを作製し、熱処理を施すことによる結晶化の過程を比較した。脱保護前のポリマーはフィルムを作製し、熱処理を施すことで、XRDによって結晶性のピークを確認した。一方、脱保護後のポリマーでは粉末状、フィルム状、熱処理後の試料で結晶性のピークを確認できなかった。

そこで本研究では、脱保護後のフィルム作製時の溶液濃度およびフィルムの加熱温度の再検討を行い、結晶構造への影響を検討した。

2. 実験

保護基を導入した D-ガラクトースに無水メタクリル酸を作用させ、エタノールから再結晶したものを原料モノマーとした。このモノマーは、触媒に *n*-ブチルリチウム、溶媒にトルエンを用い、窒素雰囲気下、 -40°C で1時間重合した。得られたポリマーはギ酸を用いて脱保護した。脱保護前後のポリマーは、それぞれクロロホルムと水に溶解し、ガラス上に塗布してフィルムにした。生成物は $^1\text{H-NMR}$, FT-IR, XRD, TG/DTA, DSC および GPC により評価した。



3. 結果および考察

脱保護後のポリマーの TG/DTA 測定では分解開始温度が 150°C で、融解は確認できなかった。また、脱保護後のポリマーの XRD 測定では、粉末試料でもフィルムでも結晶性のピークを確認できなかった。

そこで、フィルムの作製条件を再検討し、ポリマー水溶液の濃度を 0.3g/mL から 0.15g/mL に変更してフィルムを作製した後、XRD 測定を行った。XRD 測定の結果を図 1 に示す。

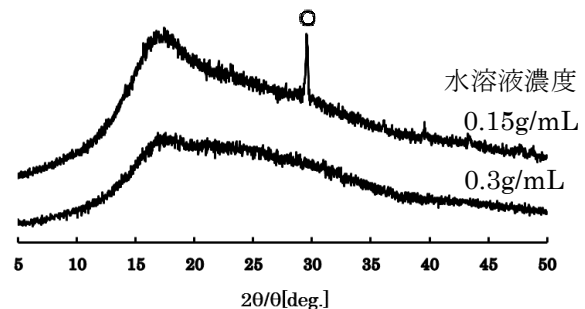


図 1. 水溶液濃度による XRD パターンの変化

ポリマー水溶液の濃度を低くしたフィルムでは、 $2\theta = 30^{\circ}$ 付近に結晶化に起因するピークが確認できた。これは濃度を低くしたことにより、フィルム作製時にポリマーの分子鎖が再配列しやすい環境になり、結晶化が引き起こされたと考えられる。

続いて、フィルムの加熱温度を再検討し、 80°C から 105°C に変更して一定時間加熱した。加熱温度を高くすることで、結晶性のピークの数も増加することを確認した。また、加熱時間に対する変化は認められなかった。(データ未掲載)

以上の結果から、脱保護後のポリマーの結晶化にはフィルム作製時の水溶液の濃度を適切に調節し、 105°C で熱処理を施すことが効果的であると考えられる。

お問い合わせ先

氏名：小川和郎

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

シクロデキストリンを開始剤として用いた アクリル酸エチルの重合 (米子高専 物質工学科)

○佐々木真央・小川和郎

キーワード：シクロデキストリン アクリル酸エチル 吸着材 不溶化

1. 緒言

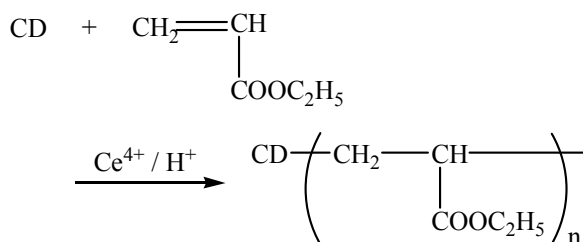
シクロデキストリン(CD)は、複数の D-グルコースが α -1,4 結合した環状オリゴ糖の一種であり、環内部の空孔に様々な基質を取り込む包接作用を持つ。この性質により、CD は水質浄化材としての応用が検討されているが、包接錯体が水溶性であるため、水中からの回収が困難であるという問題点を抱えている。

本研究室では、レドックス開始剤として CD に適当な酸化剤を添加し、種々のビニルモノマーを重合してきた。先行研究では、アクリロニトリル(AN)を重合し、このポリマーに含まれる CD によって高い吸着効果を確認した。しかし、得られた生成物は適当な溶媒がなく、詳細な構造まで確認できなかった。

そこで本研究では、ビニル系モノマーにアクリル酸エチル(EA)を用いて CD 含有ポリマーを合成し、最適な重合条件の検討を行った。

2. 実験

β -CD と EA を全量が 5 g となるように量りとり、水を 100 mL 加え、湯浴中で N_2 をバブルしながら溶解させた。この水溶液に硝酸アンモニウムセリウム(IV)の硝酸水溶液を 1 mL 添加した後、所定の温度で一定時間攪拌した。なお、最適な重合条件を検討するため、CD と EA の仕込み比、重合温度、セリウムイオン濃度、重合時間をそれぞれ変化させ、同様に重合した。



Scheme 1 重合反応

3. 結果・考察

最初に、CD と EA の仕込み比を CD:EA = 1:10~1:40 (mol/mol)まで、重合温度を 40~60 °Cまで変化させて重合した。収率の変化を Fig.1 に示す。

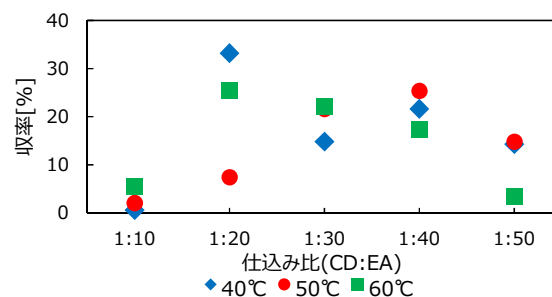


Fig.1 各重合条件における収率の変化

収率は、CD と EA の仕込み比が 1:10 および 1:50 のときに特に低かったことから、重合が可能な条件は、仕込み比が 1:20~1:40 のときであることが分かった。

また、セリウムイオン濃度は 0.1~1.4 mol/L まで変化させて重合を行ったが、生成物の収率に一定の挙動は認められなかった。

次に、重合時間を 4~16 時間まで変化させて同様に重合した。収率の変化を Fig.2 に示す。

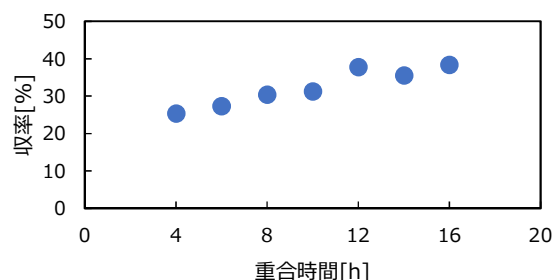


Fig.2 重合時間に対する収率の変化

収率は重合時間の増加に伴って増加することが分かった。ただし、12 時間を超えると収率はほぼ一定になった。

また、本実験において得られた生成物は、全て粘性が高かったことから、重合が十分に進行しておらず、分子量が低いことが考えられる。しかし、生成物に対する適当な溶媒がなく、分子量を測定するまでには至らなかった。

お問い合わせ先

氏名：小川和郎

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

水質浄化材の合成と評価

(米子高専物質工学科)

○花房美夏実・小川和郎

キーワード：キトサン、シクロデキストリン、水質浄化材

1. 緒言

シクロデキストリン(CD)は複数の D-グルコースが α -1,4グリコシド結合によって結合した環状オリゴ糖である。CDは構造の中心に空孔を有しており、その空孔の内部に様々な基質を取り込み包接錯体を形成することができる。この包接作用は環境汚染物質の選択的除去など、水質浄化材として有効活用できる可能性がある。しかし、CDの外側が親水性であることから、基質を包接した錯体を水中から回収することが困難である。そこで、水に不溶性のポリマーにCDを導入することで、CDを不溶化する方法が検討されている。

一方、キトサンはカニなどの甲殻類から得られる天然多糖類の1つであり、単独でも重金属を吸着する能力を有する。また、キトサンにCDを導入することで、キトサン部分が金属イオンなどを、CD部分が有機物を選択的に除去することが可能になり、多方面に利用できる水質浄化材として期待できる。そこで、本研究ではキトサンとCDをエピクロロヒドリン(EPC)で架橋した水に不溶性の水質浄化材の開発を試みた。

2. 実験

β -CD、キトサンおよびEPCを全量が20gとなるように混合し、40%NaOH水溶液20gを加え、60°Cの湯浴中で4時間攪拌した。仕込み比はCD : EPC : Chitosan = 1 : X : 1(mol/mol)、0.5 : X : 1(mol/mol)、1 : X : 0.5(mol/mol)とし、Xを20~60まで変化させた。キトサンは脱アセチル化率が80%、平均分子量が約23万のものを用いた。

吸着特性は粉碎した0.3gの生成物を30mLのメチルオレンジ(MO)水溶液に分散させ、25°Cで24時間攪拌後、遠心分離した上澄み液の吸光度から評価した。

3. 結果および考察

収率およびMOに対する吸着率の変化をそれぞれFig.1、Fig.2に示す。

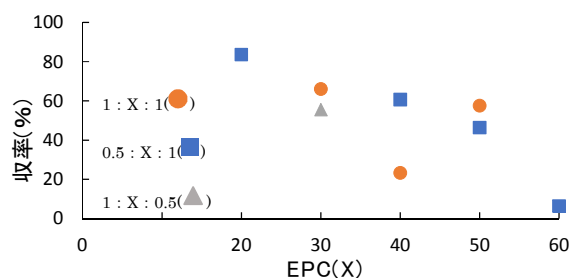


Fig.1 収率の変化

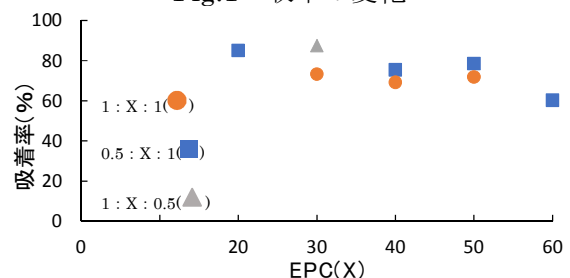


Fig.2 吸着率の変化

CDとキトサンの比に関わらず、収率はEPCの添加量の増加とともに減少した。この結果は、EPCの添加量を増やしても未反応のEPCが残存することを示唆しており、生成物の構造はEPCの添加量に関係なく、同じような構造であると考えられる。一方、MOに対する吸着率はCD、EPC、キトサンの仕込み比に関係なく、ほぼ一定の値を示した。MOの吸着率は主にCD部分によって引き起こされると考えられることから、CDの添加量に関係なく、CD導入量はほぼ一定であることが示唆された。

その他の結果については当日合わせて報告する。

お問い合わせ先

氏名：小川 和郎

E-mail：ogawa@yonago-k.ac.jp

用いたポリエーテルの合成

(米子高専物質工学科)

○山口留依・小川和郎

キーワード：エチレングリコール、エピクロロヒドリン、開環重合

1. 緒言

プラスチックゴミ問題を解決する鍵として生分解性ポリマーがある。その生分解性ポリマーの1つであるポリグリセリン脂肪酸エステルの製造はコストがかかるほか、高分子量で得ることが困難である。

そこで類似ポリエーテルを合成するために、アルコールとエピクロロヒドリン(EPC)の反応に着目した。EPCはNaOHなどの強塩基の存在下で開環重合し、ポリエーテルとなる。この反応を利用すれば、製造コストの低減や分子量の増加が期待できると考えた。しかし、先行研究では収率がEGとEPCの仕込み比に関係なく、約10~15%と低かった。

これらのことから、本研究ではEG-EPC共重合体の収率の増加を試みるため、EPCを数回に分けて添加し、重合時間とともに検討した。得られたポリマーはアセチル化して、有機溶媒との相溶性の向上を試みた。

2. 実験

40%のNaOH水溶液にEGを加え、これに所定量の1/3のEPCを添加して60℃で撹拌した。一定時間後、残りのEPCを2回に分けて加えて反応させた。なお、EGとEPCの仕込み比は1:5~40(mol/mol)とし、総量は30gとした。重合時間は4または6時間とし、それぞれ80、120分の間隔でEPCを添加して、その影響を検討した。また、得られた共重合体のアセチル化は、硫酸触媒下で無水酢酸を作用させて行った。なお、アセチル化は3回行い、その確認はFT-IRを用いて行った。

3. 実験結果

重合時間を4時間または6時間で合成したときの収率の変化を図1に示す。

先行研究において、EPCを一度に添加した場合では収率が10~15%であったのに対し、EPCを3回に分けて添加したことにより、収率を向上させることができた。また、収率は一部を除き、重合時間を6時間にした方が高かった。これらのことから、EGとEPCの重合はEPCの添加を3回に分け、重合時間を長くす

ることが有効であることがわかった。

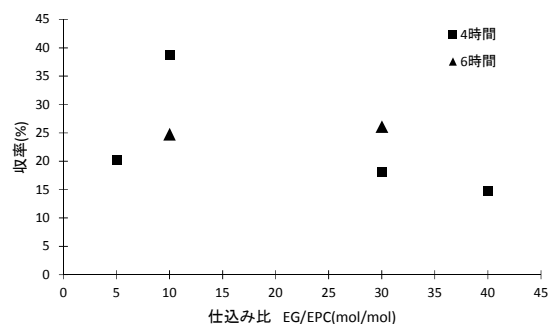


図1. 仕込み比による収率の変化

また、EGとEPCの仕込み比を1:30とし、4時間重合したものをアセチル化したときのFT-IRスペクトルを図2に示す。

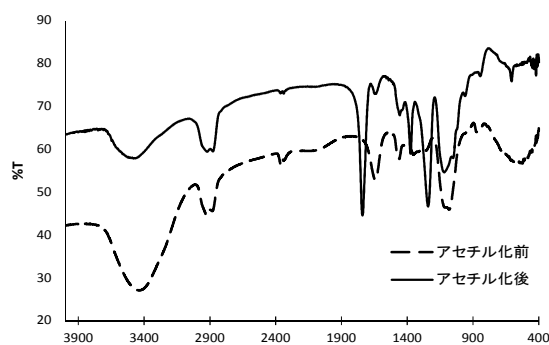


図2. アセチル化前後のFT-IRスペクトル

3600~3300cm⁻¹付近のOH結合の伸縮振動に起因するピークはアセチル化後に小さくなり、1700cm⁻¹付近のC=O結合の伸縮振動に起因するピークが確認できた。このことからアセチル化反応が進行していることが認められた。

FT-IRスペクトルよりアセチル化が確認できたことから、生成物は想定している構造であると考えられるが、有機溶媒との相溶性を改善するまでには至らなかった。

お問い合わせ先

氏名：小川和郎

E-mail：ogawa@yonago-k.ac.jp

キーワード：糖鎖高分子，グルコース，結晶化

1. 緒言

糖鎖高分子とは糖を有する高分子化合物の総称で、主に機能性材料として研究されている。糖鎖高分子は従来の石油系高分子にはない特徴を持つため、その他の分野への展開が期待されているが、機械的性質に着目した研究は少ない。機械的性質は分子量の大きさや結晶化度によって決定されるため、結晶化によって機械的性質を向上させることで、用途が拡大できると考えている。

そこで本研究室では、側鎖にグルコースを有する糖鎖高分子の結晶化を試みている。昨年度までに、適当な溶媒中でアニオン重合させたグルコース含有ポリメタクリレートのフィルムを加熱することにより、XRD で結晶性のピークを観測した。

昨年度までは重合溶媒に着目してきたが、本研究では加熱条件に着目し、結晶化に及ぼす加熱時間の影響を検討した。また、糖鎖高分子の合成に必要な不可欠な保護基の有無についても比較した。

2. 実験

モノマーは、ジケタール化したグルコースにメタクリロイル基を導入して合成した。なお、ジケタールは保護基として導入した。得られたモノマーは *n*-ブチルリチウムを触媒とし、 -40°C のトルエン中で重合した。また、得られたポリマーはギ酸を用いて脱保護した。

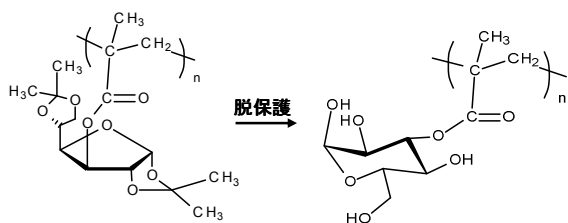


図1 ポリマーの脱保護

3. 結果

脱保護前のポリマーと脱保護後のポリマーをそれぞれフィルム化し、2~10時間加熱した後、XRD を用いて結晶構造を確認した。脱保護前後のポリマーのXRD をそれぞれ図2および図3に示す。

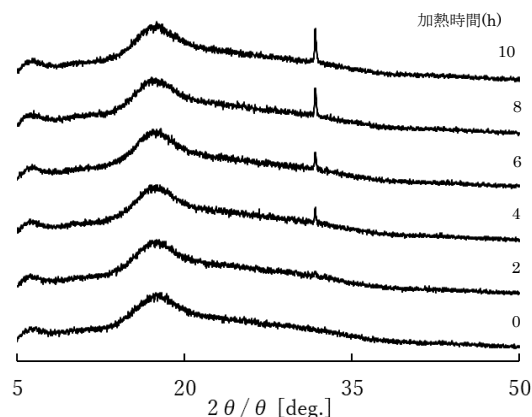


図2 脱保護前のポリマーのXRD

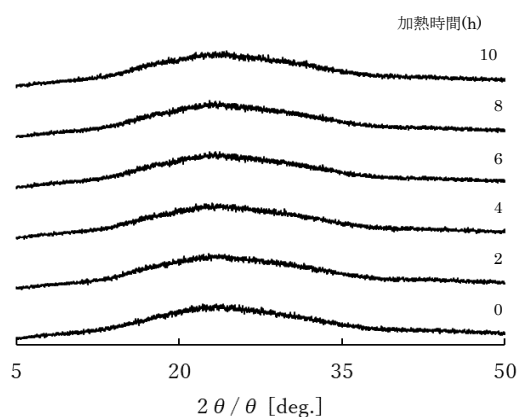


図3 脱保護後のポリマーのXRD

脱保護前のポリマーは加熱によって $2\theta = 30^{\circ}$ 付近に結晶性のピークを示し、そのピークは加熱時間とともに大きくなった。これは加熱によってポリマー分子鎖が再配列したことが考えられる。

脱保護後のポリマーは、加熱しても結晶性のピークを観測することはできなかった。また、加熱していない脱保護前のポリマーのXRDパターンとも異なることから、脱保護によってポリマーの構造が大きく変化したと考えられる。

お問い合わせ先

氏名：小川和郎

E-mail：ogawa@yonago-k.ac.jp

二機能性界面活性剤を用いた乳化液膜によるロジウムの抽出 (久留米高専専攻科物質工学専攻¹、久留米高専生物応用化学科²)

○田中 絢子¹、梶 隆彦²

キーワード：ロジウム、抽出、液膜、界面活性剤

1. 緒言

ロジウムは自動車排ガス処理用触媒などに利用され、今や工業分野に必要なレアメタルである。しかしながら日本では産出されず、埋蔵量もわずかであるため、一次資源のみならず産業廃製品等の二次資源からの効率的かつ選択的な回収技術の開発が必要とされている。本研究では反応界面積が大きく迅速な抽出が期待される乳化液膜法を用い、効果的なロジウム抽出が可能な操作条件に関する検討を行う。これまでの研究より、担体として四級アンモニウム塩、界面活性剤として Span80 を用いることにより、ロジウムが効果的に抽出されることがわかっている¹⁾。本研究では、界面活性剤である四級アンモニウム塩、DSDMAC を担体及び界面活性剤の二つの機能を有する二機能性界面活性剤として用い、乳化液膜によるロジウムの抽出に及ぼす各種操作条件の影響を検討する。

2. 実験

塩化ロジウム(III)及び塩化スズ(II)を、塩酸水溶液で希釈して、Rh-Sn 錯体形成のため 1 日放置し外水相を調製した。次に、担体及び界面活性剤である DSDMAC をクロロホルムで希釈した有機相と、逆抽出剤トリスと膜破壊トレーサーの KCl を塩酸水溶液で希釈した内水相を混合し高速攪拌(13500rpm)することにより、エマルションを作成した。これを、攪拌槽中で低速攪拌(300rpm)されている外水相に注入し、乳化液膜を形成させた。所定時間毎に外水相を採取し、原子吸光度計を用いて各種金属濃度を測定した。実験条件を表 1 に示す。

表 1. 実験条件

外水相	300ml	Rh[mM]	0.04
		Sn/Rh	1,10,60,100
		HCl[M]	0.5,1,2
有機相	30 ml	DSDMAC[mM]	20,30,40,50,200
		CHCl ₃	-
内水相	30 ml	KCl[mM]	10
		Tris[mM]	0.01,0.1,1,10
		HCl[M]	1

3. 結果及び考察

図 1 に DSDMAC 濃度を変化させた際のロジウムの抽残率の経時変化を示す。DSDMAC 濃度 10mM では液膜が非常に不安定なため、乳化液膜を形成することができなかった。図より、30mM 以上で 80%

以上のロジウムが抽出されることが分かる。またスズとの分離に関しては、あまり良好な結果は得られなかったが、スズに対してロジウムが選択的に抽出される結果が得られた。

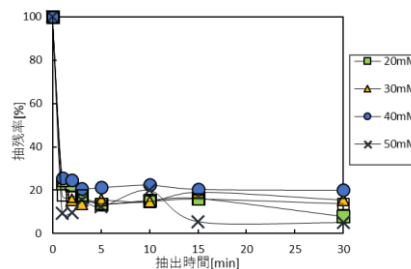


図 1. ロジウムの抽出に及ぼす DSDMAC 濃度の影響

図 2 に DSDMAC 濃度を変化させた際の膜破壊率の経時変化を示す。図より、DSDMAC 濃度 20mM では膜破壊率は 30~35%で液膜は不安定であるが、濃度の増加に伴い液膜は安定化し 30mM 以上で膜破壊率数%以内の比較的安定な液膜が形成されることが分かる。

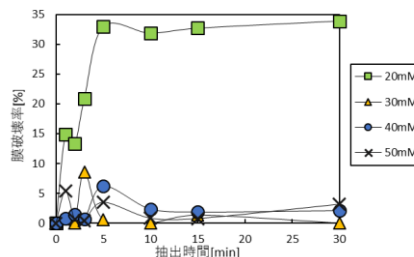


図 2. 液膜の安定性に及ぼす DSDMAC 濃度の影響

4. 結言

本研究において、トリスを逆抽出剤、DSDMAC を担体及び界面活性剤として用いた乳化液膜抽出により、ロジウムの高抽出率が達成されることがわかった。また、DSDMAC は二機能性界面活性剤として機能することが分かった。本実験範囲内において DSDMAC 濃度が 50mM、逆抽出剤であるトリス濃度が 1 mM、Sn/Rh の比が 1/60、外水相 HCl 濃度が 1 M のとき、ロジウムの抽出率は最も高い値が得られた。

5. 参考文献

1) 稲富駿、梶隆彦、第 24 回九州沖縄地区高専フォーラム要旨集、p 13 (2014)

お問い合わせ先

氏名：梶 隆彦

E-mail : kakoi@kurume-nct.ac.jp

紫外可視分光法による 循環式反応装置内の連続反応追跡技術の構築

(熊本高専 専攻科生産システム工学専攻¹, 生物化学システム工学科²)

○坂田衣央里¹・二見能資²・田浦昌純²

キーワード：流通式反応装置，紫外可視分光，COD 測定法，アルカリ性過マンガン酸法

1. 緒言

溶液中の化学反応の進行度を連続的に追跡するには、一定時間ごとに溶液をサンプリングし、濃度を分析する必要がある。そのサンプリングと分析には、手間と時間がかかり、測定者の違いによる測定誤差が生じる可能性もあり、また、数分～数10分程度で反応が完結する場合には、サンプリングが困難な場合もある。本研究では、濃度測定方法として、溶液をサンプリングせずに、直接、高速分析が可能である、紫外可視分光法を利用し、循環式反応装置内の連続反応追跡技術を構築し、アルカリ性過マンガン酸法による化学的酸素要求量（COD）濃度測定における反応追跡への適用を試みた。

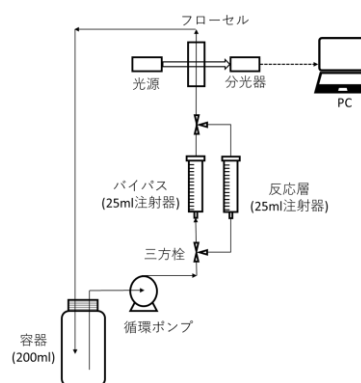


図1 循環式反応装置フロー

2. 実験方法

図1に循環式反応装置フローを示す。200 mL 容器に入れたグルコース溶液 100 mL（COD 濃度 0～20 mg/L）を循環ポンプで、流量 100 mL/min で循環し、反応層（25 mL 注射筒）に充填した反応試薬（共立理化学研究所製 COD 試薬 Model WAK-COD(H)-2）と反応させた。反応により呈色した水溶液の可視吸収スペクトルを、可視 LED を光源として、小型ファイバー分光器（Ocean Optics 社製 USB4000）で測定した。吸収セルには、枝付きフローセル（ジューエルインクス製、光路長 10 mm）を用いた。

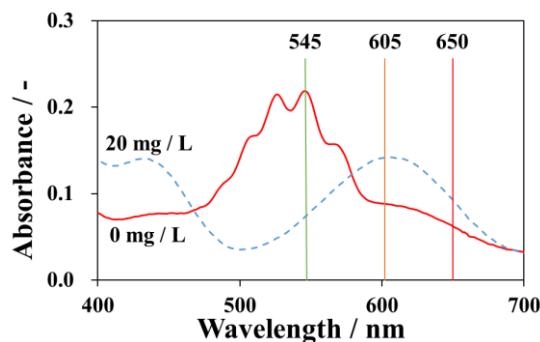


図2 アルカリ性過マンガン酸カリウム水溶液の吸収スペクトル

3. 結果と考察

図2に、グルコース水溶液（COD 濃度 0 mg/L, 20 mg/L）を COD 試薬と反応させた時の吸収スペクトルを示す。反応を連続追跡する際には、 MnO_4^- による 545 nm の吸収、 MnO_4^{2-} による 605, 645 nm の吸収の吸光度の変化を 1 秒ごとに測定した。

図3に、グルコース水溶液（COD 濃度 5 mg/L）を COD 試薬と反応させたときの各波長の吸光度の時間変化を示す。反応開始後 40 秒付近で、吸収強度が急激に変化しているが、これは溶液と反応試薬の混合が不十分なためと推測される。100 秒以降では、545 nm の吸光度が減少し、605 及び 650 nm の吸光度が増加する傾向が観測できた。この吸光度の変化は溶液の色が、赤から紫、青、緑、黄へと変化することに対応しており、これにより反応の進行度が追跡できることが確認できた。

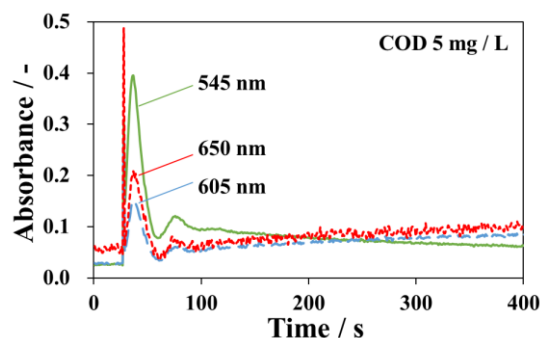


図3 アルカリ性過マンガン酸カリウム水溶液の吸光度の時間変化

お問い合わせ先
氏名：二見 能資
E-mail：futami@kumamoto-nct.ac.jp

分光法を用いた溶媒中の ヒドロキシピリジン類の互変異性に関する研究

(熊本高専 専攻科生産システム工学専攻¹、生物化学システム工学科²、共通教育科³)

○坂田衣央里¹・二見能資²・田浦昌純²・上土井幸喜³

キーワード：互変異性，ヒドロキシピリジン，近赤外分光法，温度依存，溶媒依存

1. 緒言

医薬品原薬は製剤や保存の過程で多形転移や脱水・水和転移などを起こすことがあり、このような転移は医薬品として重要な物性(溶解度・安定性・バイオアベイラビリティ)に影響するため問題となっている。その一つとして互変異性があげられている。互変異性化により、それぞれの塩基が不安定なエノール型やイミノ型へと互変異性化することで医薬品の効能に差がある。互変異性を起こす分子として2-ヒドロキシピリジン(図1)が知られている。近赤外/赤外(NIR/IR)吸収スペクトルは、OH伸縮振動やNH伸縮振動の振動数と吸収強度の変化が顕著に表れる。本報告では、溶媒中のヒドロキシピリジン類の近赤外吸収スペクトル等の温度依存と溶媒依存を報告する。

2. 実験方法

ヒドロキシピリジン類を純水や塩素系有機溶媒(CCl₄, CHCl₃等)に溶解してNIR吸収スペクトルを測定した。スペクトルの測定には、フーリエ変換型赤外分光光度計(日本分光社製FT/IR6100SS)を用いた。分解能は4 cm⁻¹、積算回数は32回である。セル長は1 mmまたは10 mmである。溶液セルは赤外用石英セルを用いた。溶液の濃度は2 mmol L⁻¹–1 mol L⁻¹である。

3. 結果と考察

図2に塩素系有機溶媒中に溶解した2-ヒドロキシピリジンのNH伸縮振動の第一倍音領域のNIR吸収スペクトルを示した。6050 cm⁻¹付近と6650 cm⁻¹付近に明確な吸収が観測され、吸収波数と吸収強度に違いが表れた。6050 cm⁻¹付近の吸収は、CH伸縮振動の第一倍音であると帰属した。また6650 cm⁻¹付近の吸収は、NH伸縮振動の第一倍音であると帰属した。6050 cm⁻¹付近の吸収に比べて、6650 cm⁻¹付近の吸収は、溶媒によって吸収波数と吸収強度に大きな違いが確認された。図3に、7000 cm⁻¹付近の水溶液のスペクトルから純水のスペクトルを差し引いた差スペクトルを示した。温度が上昇するに伴い、NH伸縮振動に帰属される6600 cm⁻¹付近の吸収強度は減少し、OH伸縮振動に帰属される7200 cm⁻¹付近の吸収強度は増加している。したがって、温度上昇に伴い、ラクタム型が減少し、ラクチム型が増加したと考えられる。しかし、その変化は非常に小さい。

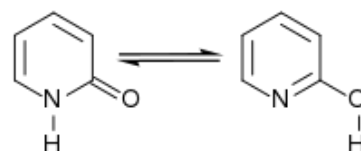


図1 2-ヒドロキシピリジンの分子構造
左: ラクタム型, 右: ラクチム型

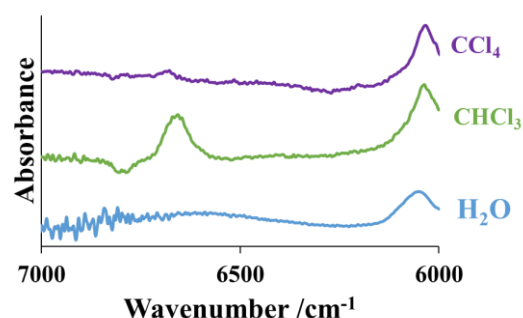


図2 2-ヒドロキシピリジン溶液のNIR吸収スペクトル(2 mmol L⁻¹)

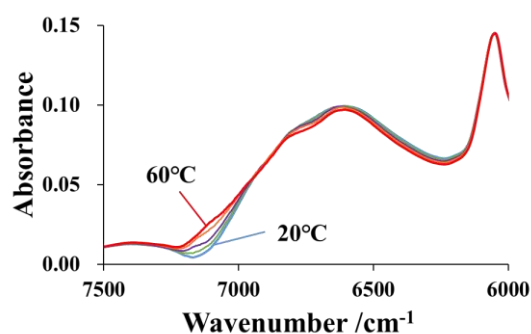


図3 2-ヒドロキシピリジン水溶液の差スペクトル(水溶液のスペクトル-純水のスペクトル)の温度変化(1 mol L⁻¹)

お問い合わせ先
氏名：二見 能資
E-mail：futami@kumamoto-nct.ac.jp

酢酸エチル完全燃焼触媒の高活性化

(神戸高専専攻科応用化学専攻¹、神戸高専応用化学科²)○野方亮良¹・井出創¹・藤谷鷹生²・安田佳祐²

キーワード：触媒、酢酸エチル、完全燃焼、マンガン、セリウム

1. 緒言

塗料などの溶剤に含まれる酢酸エチル (Ethyl acetate : EA) は、吸引すると呼吸器障害を引き起こすことから危険性が高く、除去が強く求められている。EA を除去する方法のひとつに触媒燃焼法があり、この方法は低温かつ高効率で EA を処理できる有用な方法である。これまでに 10.0 wt% Pt/CeO₂-ZrO₂-Bi₂O₃ (Pt/CZB) が、EA の完全燃焼に対して高い活性 (完全燃焼温度 : 190 °C) を示すことが報告されている⁽¹⁾。しかし、この触媒を構成する Pt は高価かつ希少であることが問題とされている。

これまでに本研究では、Mn 酸化物に Ce を添加した (Mn_{0.9}Ce_{0.1})₂O_{3±δ} 触媒が酢酸エチルに対し高活性を示すことを明らかにしている⁽²⁾。そこで、さらに効率良く酢酸エチルを完全に酸化させる触媒を開発するために、触媒の調製条件の検討を行った。

2. 実験操作法

2・1. クエン酸錯体法

1 mol dm⁻³ Mn(NO₃)₂ 水溶液および Ce(NO₃)₃ 水溶液を (Mn_{0.9}Ce_{0.1})₂O_{3±δ} の化学量論比になるように混合した。1 mol dm⁻³ のクエン酸水溶液を 3 当量加え 80 °C で 1 時間加熱攪拌した。200 °C で溶媒留去、300 °C で仮焼後に 350 °C から 600 °C で 2 時間焼成した。

2・2. 水酸化物共沈法

1 mol dm⁻³ Mn(NO₃)₂ 水溶液および Ce(NO₃)₃ 水溶液を (Mn_{0.9}Ce_{0.1})₂O_{3±δ} の化学量論比になるように混合した。その後、3 倍希釈アンモニア水を pH が 11 になるまで滴下し、室温で 2 時間攪拌を行った。生じた沈殿を吸引濾過し、水で洗浄後、70 °C で一晚乾燥させ、350 °C で 2 時間焼成した。

2・3. 触媒の評価

調製した触媒について粉末 X 線回折測定 (XRD) によって結晶構造を同定し、触媒の比表面積を BET 法により求めた。また、EA の燃焼活性は固定床流通式装置を用い、0.1% EA/air ガスを流通させ、各温度における反応ガスをガスクロマトグラフ質量分析計にて分析した。

3. 結果・考察

XRD パターンより、クエン酸錯体法により調製した触媒では、Mn₃O₄ および CeO₂ に帰属されるピークが観測されたのに対して、水酸化物共沈法により調製した触媒では、MnO₂ および CeO₂ に帰属されるピークが確認された。また、クエン酸錯体法により調製した触媒の比表面積が 64.5 m²g⁻¹ であるのに対して、水酸化物共沈法により調製した触媒は 94.1 m²g⁻¹ であったため、クエン酸錯体法よりも水酸化物共沈法により調製した触媒は、比表面積が約 1.5 倍増大した。Table 1 に各触媒における酢酸エチル完全燃焼温度を示す。Table 1 より、クエン酸錯体法により合成した触媒は、焼成温度が低くなるに伴い、酢酸エチルに対して高い酸化活性を示した。さらに、水酸化物共沈法により調製した触媒は、酢酸エチル完全燃焼温度が 160 °C であり最も高い活性を示し、10.0 wt%Pt/CZB⁽¹⁾触媒よりも高活性となった。

Table 1. Ethyl acetate complete combustion temperatures over the (Mn_{0.9}Ce_{0.1})₂O_{3±δ} prepared at 350, 400, 500, and 600 °C by citric acid complex and coprecipitation methods

Catalysts	Calcination temp. (°C)	complete conversion temp. (°C)
citric acid complex	350	170
	400	180
	500	180
	600	190

coprecipitation		160
10.0 wt%Pt/CZB ⁽¹⁾		190

参考文献

- (1) Yasuda, K. *et al.*, *Funct. Mater. Lett.*, **2011**, *4*, 411.
 (2) 井出ら, 日本セラミックス協会 第 30 回秋季シンポジウム (2018).

お問い合わせ先
 氏名 : 安田佳祐
 E-mail : yasuda@kobe-kosen.ac.jp

有機正極活物質の実用化を志向した 正極中の導電助剤の検討と効果

(米子高専物質工学科¹、関西学院大理工²)

○山崎凌¹・林来翔¹・谷藤尚貴¹・吉川浩史²

キーワード：正極活物質，導電助剤，カーボンブラック，カーボンナノチューブ，二次電池

1. 緒言

現在の電池研究において、負極を金属リチウム、正極を理論容量の高い有機材料に変更すると、理論的には電池の容量は8倍程度改善可能な余地が存在している。この点に注目して、我々はリチウム二次電池の高容量・高機能化を実現するための研究開発を進めている。しかしながら、その性能には充電-放電をした際の材料の耐久性等に課題があることがわかっており、それを克服するための開発を進めている。本研究では平面性の高い有機基と強い分子間相互作用を有するカーボンナノチューブ(CNT)を導入することで、活物質と導電性炭素との分子間相互作用の強化に由来する、二次電池の充放電時の繰り返し耐久性と性能が改善される成果を得た。

2. 実験方法

本研究グループで合成[1]した正極活物質を基盤とし、導電性炭素として代表的であるカーボンブラック(CB)のみを用いた正極材料と、一部CNTを導入した正極材料とを比べた際の充放電特性の比較検証を行った。

正極の構成は、30 wt%が活物質(図1)、導電助剤成分として、炭素材料(カーボンブラック(CB))、単層カーボンナノチューブ(SWCNT)を50 wt%、両者と成形材料とするためのバインダーとしてPVDFを20 wt%導入した混合物を自動乳鉢で粉体とした後に、NMPでスラリーとし、厚さ100 μmの薄膜とし、乾燥後に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、コイン型電池として充放電評価を行った。

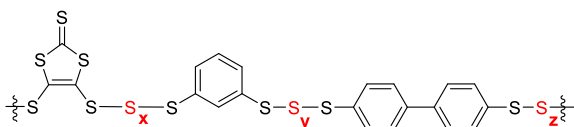


図-1. 今回用いたポリスルフィド系正極活物質

3. 結果・考察

我々が既に高容量密度の正極材料となる知見を得ている有機ポリスルフィド系活物質の中から、機能発現が期待できる3つのパイ系有機基を導入したものに、導電助剤としてCBを

用いた形では、700 Ah/kgを超える容量が確認されたが、導電助剤の成分をCB:CNT=4:1に変更した試料では容量密度が965Ah/kgとCBのみを用いた場合に比べて容量が増大した。この活物質の理論容量密度が1097Ah/kgであることから、本実験では、CNTが今回使用した活物質の組み合わせが、固体の活物質における潜在的な充放電能力を引き出したと考えている。その他の活物質におけるCNT添加が容量変化に及ぼす影響については当日報告する。

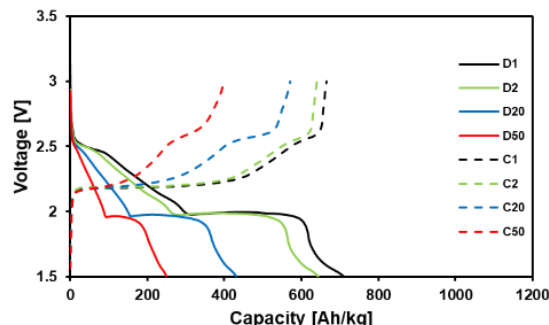


図1. 導電性炭素がCBのみの充放電挙動

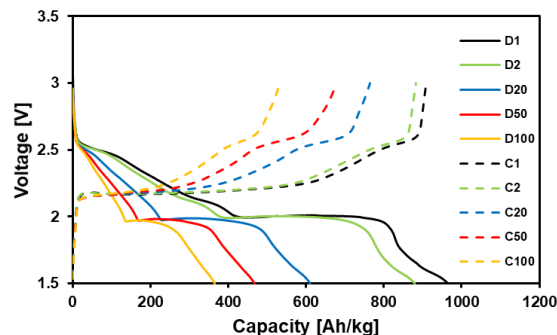


図2. 導電性炭素CB:CNT=4:1の充放電挙動
<Reference>

[1]谷藤尚貴, スルフィドポリマー化合物、正極活物質、正極、及び非水系二次電池,特願2018-173568

お問い合わせ先
氏名：谷藤尚貴
E-mail：tanifuji@yonago-k.ac.jp

キーワード：漆，かぶれ低減，ウルシオール，改質剤

1. 緒言

ウルシ科ウルシ属の樹木から採取される樹液を漆液といい，乾燥にともなって耐水性や耐薬品性に優れる強固な天然高分子ネットワークを形成することから，日本では古来より塗料や接着剤などとして利用してきた．日本産漆液は，60～70%の組成でカテコール誘導体であるウルシオール(1)を含有する．ウルシオール(1)は，主として炭素数15の不飽和度の異なる直鎖アルキル基をカテコールの3-位に有する混合物である(図1)[1]．

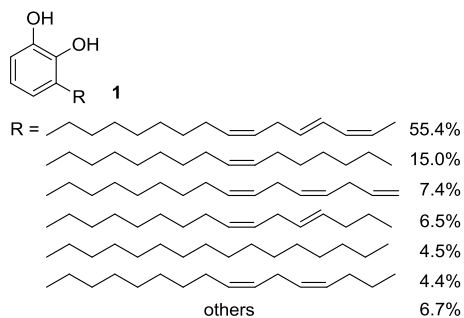


図1. ウルシオールの構造と組成

漆塗料の利用にあたり，その使用を制限する最大の要因が漆液のかぶれ作用にある．このメカニズムとして，ラッカーゼ酵素によるカテコール環の酸化によって生成した1,2-ベンズキノン環が皮膚タンパク質と結合してかぶれが誘発される機構が提案されている(図2)[1]．そこで，皮膚タンパク質に代わるタンパク質加水分解物を添加した「かぶれ低減漆」が考案されており，通常の漆液に比べて乾燥特性，耐候性にも優れることが知られている[1]．しかしながら，製品化に至っているかぶれ低減用ウルシオール改質剤は極めて限られている．

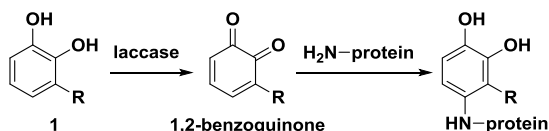


図2. ウルシオールによるかぶれのメカニズム

本研究では，タンパク質加水分解物によるウルシオール(1)の改質効果に着目し，より効果的なかぶれ低減作用を有する改質剤の開発を目指して，種々の添加剤の効果を検討した．

2. 実験方法

ウルシオールのモデル化合物としてカテコール(2)(0.30 mmol)を用いて， σ -フェニレンジアミン(3)などのアミン(1.0～2.0当量)を加え，重アセトン中，室温で30分間攪拌した(図3)．反応終了後，得られた複合混合物および2, 3の¹H NMRスペクトルを測定し比較検討した．

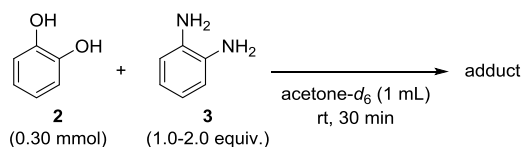


図3. カテコールと σ -フェニレンジアミンの反応

4. 結果と考察

得られた複合混合物と2, 3の¹H NMRスペクトルを比較したところ，低収率ながらカテコール環の酸化を経ずとも非対称の付加体が生成していることが確認できた(図4)．

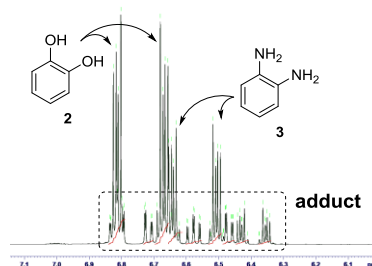


図4. 複合混合物の¹H NMRスペクトル

5. まとめ

カテコール(2)と種々のアミンの複合混合物について，¹H NMRスペクトル測定により非対称付加体の生成を確認した．本手法はカテコール環の酸化過程を要さず，簡便なかぶれ低減漆に向けた改質法となることが期待できる．

【参考文献】

[1] 宮腰哲雄，陸榕，石村敬久，本多貴之，”グリーンポリマー漆の化学と工業塗装への応用”，ネットワークポリマー，31，224-232，2010.

お問い合わせ先

氏名：佐藤徹雄

E-mail：tetsuo@sendai-nct.ac.jp

SiPIN フォトダイオードと Arduino を用いた シンチレーション特性評価システムの試作

(熊本高専 専攻科生産システム工学専攻¹, 生物化学システム工学科², 共通教育科³)

○石炭大輝¹・二見能資²・中島晃²・上土井幸喜³

キーワード：シンチレータ，SiPIN フォトダイオード，Arduino

1. 緒言

中性子線やガンマ線，エックス線などの放射線は，透過性が高いために通常の光検出器では検出が難しい．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．シンチレータから発せられるシンチレーション光は非常に微弱な光である．我々は，自作したシンチレータのシンチレーション特性の評価を目的に，シンチレーション光の検出器に SiPIN フォトダイオードを用いたシンチレーション光の検出回路を作製し，検出した光信号を Arduino を用いて PC に送るシンチレーション特性評価システムを試作した．SiPIN フォトダイオードは光電子増倍管と異なり高電圧電源を必要とせず，小型で低重量であることから扱いやすい．試作したシステムを，市販の CsI 結晶シンチレータを用いて評価した．

2. 実験方法

SiPIN フォトダイオード (S6775)，オペアンプ (NJM4850DD) を用いたシンチレーション光の検出回路を作製した (図 1)．SiPIN フォトダイオードが光を受けることで流れる微弱な電流は一つ目のオペアンプ上の $4\text{M}\Omega$ の抵抗で電圧に変換され，その電圧は二つ目のオペアンプで約 125 倍に増幅される．回路中には二つのハイパスフィルタが設けられており，それぞれのカットオフ周波数は約 840 Hz，660 Hz である．SiPIN フォトダイオードに CsI 結晶シンチレータ ($10\text{mm}\times 10\text{mm}\times 1\text{mm}$) を取り付け，アルミ箔と暗幕で全体を覆い遮光した．放射線源 (^{137}Cs) を用いて CsI 結晶シンチレータに γ 線を照射した．検出された光信号は，Arduino を用いて PC に送られ Processing を用いてグラフ化した．

3. 結果と考察

図 2 に検出回路から出力された γ 線の検出ピークの波形を示した．ピーク波形の描画には，オシロスコープ (Tektronix 製 TBS 1052B-EDU) を用いた．約 150 mV のピークが確認された．検出後は約 300 μs かけて電圧が低下し，その後ゆるやかに基底状態に戻ることが分かった．

図 3 に波高分布を示した．測定時間は約 20 時間である．放射線源の有無によって大きく異

なった．放射線源が無い場合に比べて，放射線源がある場合は，高い波高値を数多く検出されており，CsI 結晶シンチレータが， ^{137}Cs の γ 線励起によって，可視光を放射していることが確認された．

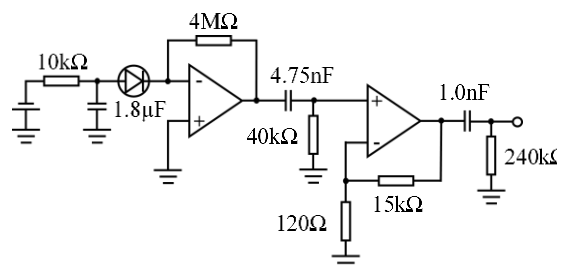


図 1 シンチレーション光の検出回路

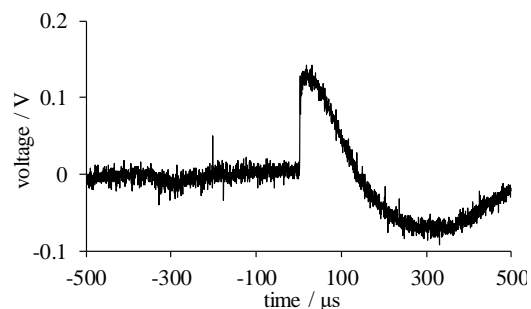


図 2 γ 線の検出ピークの波形

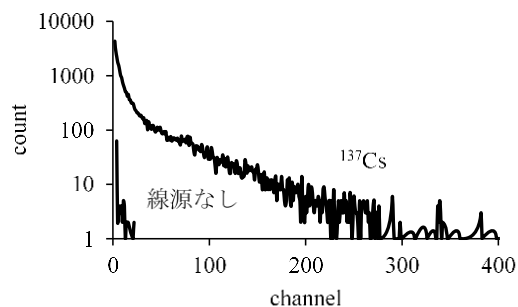


図 3 波高分布

お問い合わせ先
氏名：二見 能資
E-mail：futami@kumamoto-nct.ac.jp

(熊本高専 専攻科生産システム工学専攻¹, 生物化学システム工学科², 共通教育科³)○上野太輝¹・久保田陽²・二見能資²・中島晃²・上土井幸喜³

キーワード：放射線量，熱蛍光，Arduino，ドシメータ

1. 緒言

中性子線やガンマ線，エックス線などの放射線は，透過性が高く検出が難しい．放射線量の計測方法の一つに熱蛍光線量法がある．この方法は，ドシメータに蓄えられた放射線のエネルギーを加熱して可視光として取り出し計測する方法である．我々は，放射線量計測を目的に開発したドシメータの評価用に Arduino と Processing を用いた熱蛍光計測システムを試作した．

2. 実験方法

ドシメータの加熱のためのヒーター素子にマイクロセラミックヒーター (SCP20X15)，ヒーター温度の計測に熱電対 (K 型)，熱電対の起電力の温度変換，および，加熱の On/Off 制御に Arduino (LEONALD) を用いた昇温システムを作製した．熱電対の起電力は，オペアンプ (NJM4580DD) を用いて増幅して検出した．ヒーター素子の電源には交流電源 (50 V) を用いた．ここに，熱蛍光強度の計測のための光検出素子にフォトトランジスタ (NJL7502L) を加えた．検出されたヒーター素子の温度と熱蛍光強度は Arduino から PC に送り Processing で表示/ファイル出力させた．この作製した熱蛍光計測システムは，自作のサンプルを用いて動作試験を行った．

3. 結果

図 1 に作製した熱蛍光計測システムのブロック図を，図 2 にその外観を示した．ヒーター素子，熱電対，光検出素子はアルミ製のケース内に設置した．各素子からの信号はブレッドボード上に作製した増幅回路等を経由して Arduino に送られ，さらに PC に送られている．

図 3 にこのシステムを用いて測定された熱蛍光グローカーブを示した．破線はバックグラウンドである．約 400 °C までの昇温が確認され，そして，強い蛍光も観測された．この蛍光は加熱されたヒーター素子によるものである．実線はサンプルの熱蛍光グローカーブである．300 °C 付近からバックグラウンドには無い蛍光が観測された．この蛍光は，サンプルに蓄えられた放射線のエネルギーの放出によるものであると考えられ，作製したシステムが機能していることが確認された．

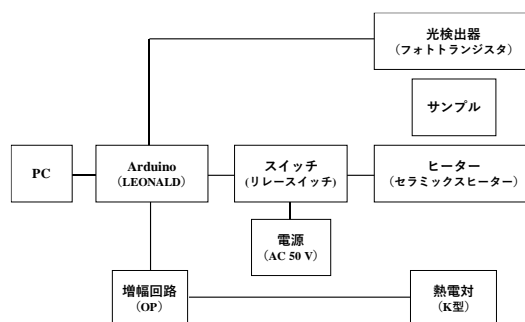


図 1 熱蛍光計測システムのブロック図

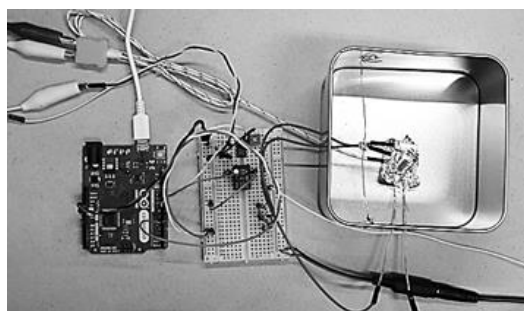


図 2 熱蛍光計測システムの外観

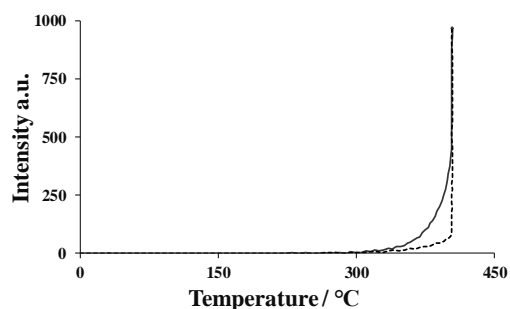


図 3 熱蛍光グローカーブ

実践：サンプル，破線：バックグラウンド

お問い合わせ先
氏名：二見 能資
E-mail：futami@kumamoto-nct.ac.jp

(熊本高専 専攻科生産システム工学専攻¹, 生物化学システム工学科², 共通教育科³)○久保田陽¹・上野太輝¹・二見能資²・中島晃²・上土井幸喜³

キーワード：ガラス，シンチレータ，モリブデン，蛍光，ガンマ線

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．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放射線の高感度検出を目的として新規シンチレータ材料の探索に取り組んできた．本発表では，母材に酸化モリブデン MoO_3 と四ホウ酸ナトリウム $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ を含み，発光中心として酸化銅 CuO を添加したガラスの光学特性と発光特性を報告する．

2. 実験方法

MoO_3 ， $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ， CuO の粉末を様々な割合で混合して原料粉末を準備した．原料粉末をアルミナ製る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急冷しガラス化させた．作製した試料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(島津製作所製 UV-3600)，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(日本分光社製 FP-8300)した．

3. 結果

図 1 に作製した試料の外観を示した． MoO_3 を含まない試料 A は青色， MoO_3 を含む試料 B は緑色であった．いずれのガラスも透光性を示した．右図に紫外線 (256 nm) 照射下の様子を示した． MoO_3 を含まない試料 A は青色発光を示し， MoO_3 を含む試料 B は蛍光を示さなかった．

図 2 に作製した試料の紫外可視吸収スペクトルを示した．試料 A，B は共に 800 nm 付近に Cu^{2+} の吸収が確認された． MoO_3 を含まない試料 A の吸収端は 300 nm 付近であり， MoO_3 を含む試料 B の吸収端は 400 nm 付近であった．この違いが，試料の外観の色の違いであると考えられる．

図 3 に作製した試料の励起スペクトルと蛍光スペクトルを示した．励起波長 256 nm 付近で，420 nm の蛍光が最も強度が高いことが分かる．また MoO_3 を含む試料 B は試料 A に比べて蛍光強度は弱かった．

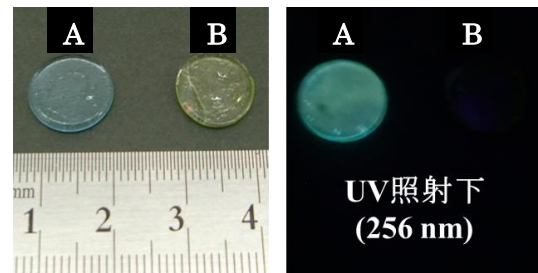


図 1 試料の外観

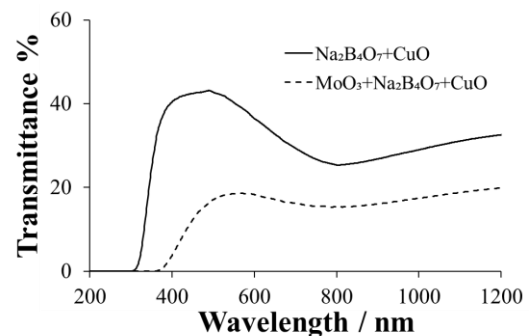
A : $\text{MoO}_3 + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{CuO}$ B : $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{CuO}$ 

図 2 試料の紫外可視吸収スペクトル

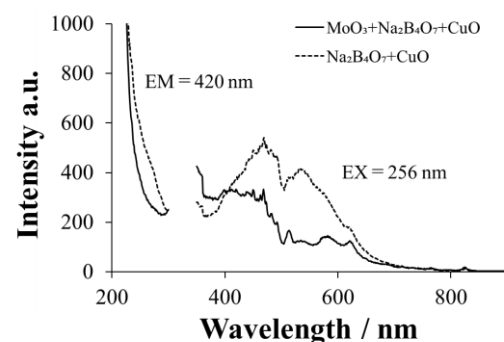


図 3 試料の励起スペクトルと蛍光スペクトル

お問い合わせ先

氏名：二見 能資

E-mail : futami@kumamoto-nct.ac.jp

キーワード：アモルファス、2次非線形光学、薄膜、コロナポーリング

1. 緒言

2次非線形光学(NLO)材料は波長変換素子や光スイッチング素子などへ応用が可能であり、いくつかの無機化合物は実用化されている。有機化合物は無機化合物に比べ、その発現機構の違いから高い性能指数を有し、多様な分子設計が可能であることから多くの研究が行われている。2次NLO材料は非中心対称構造を有することが必須であるが、一般的な有機低分子材料を用いる場合、その結晶構造を制御することが困難であるという問題がある。一方、材料に結晶化を妨げる部位を導入したアモルファス低分子材料は高分子材料同様、薄膜作製が容易で、ガラス転移温度付近で高電場を印加することにより材料の非中心対称化が可能でかつ、高い再現性、均一性、材料密度といった低分子材料の利点を合わせもつ。我々は以前、Fig. 1に示すようにメキシルアミノトリアジン部位をもつアゾ色素 $\mathbf{1}$ とその誘導体は結晶化せず、その電場配向膜は比較的高い2次NLO特性を有することを明らかにしてきた。しかし、これらの化合物の一部は光によるアゾ色素部位のシス-トランス異性に伴う分子運動で配向緩和がおこるといった問題があった⁽¹⁾。そこで、本研究ではFig. 1に示すように、 $\mathbf{1}$ のアゾ基を炭素-炭素二重結合で置き換えた新規有機アモルファス低分子材料 $\mathbf{2}$ の合成を行った。メキシルアミノトリアジンは構造内に多くの水素結合形成可能部位があり、分子間で多くの水素結合を形成することにより結晶化が妨げられると考えられている⁽²⁾。

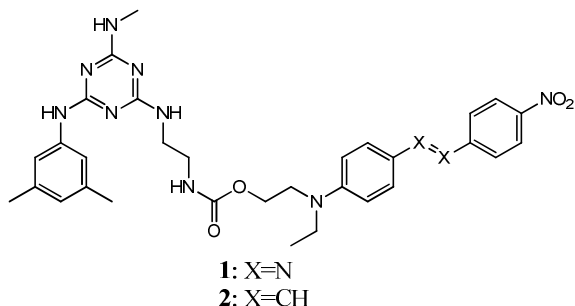


Fig. 1. Chemical structures of $\mathbf{1}$ and $\mathbf{2}$

2. 結果と考察

既知の方法によりメキシルアミノトリアジン部位を得た後、2-アニリノエタノールから4段階で色素部位を合成した。これらを1,1'-カルボニルジイミダゾールを用いてつなげることで化合物 $\mathbf{2}$ を合成した。合成した $\mathbf{2}$ の塩化メチレン溶液を作製し、スピコート法によりガラス基板上に薄膜を作製した。Fig. 2に示すように $\mathbf{1}$ に比べ、およそ30 nmの短波長シフトが観測された。また、この薄膜をコロナポーリングすることにより電場配向膜の作製を行った。電場配向膜の評価は紫外可視吸収スペクトルの吸光度変化により行った。電場により色素が電場方向に配向すれば吸光度の減少が観測される。電極間の距離を0.6 cm、電圧を10 kV、電圧印加時間を10分に固定しポーリング温度を変えたところ、80°Cの時約47%の吸光度の減少が観測された。その後、電圧を印加せずに加熱したところ、吸光度がポーリング前に近い値まで回復したことから、 $\mathbf{2}$ の色素部分が電場方向に配向していることが示唆される。

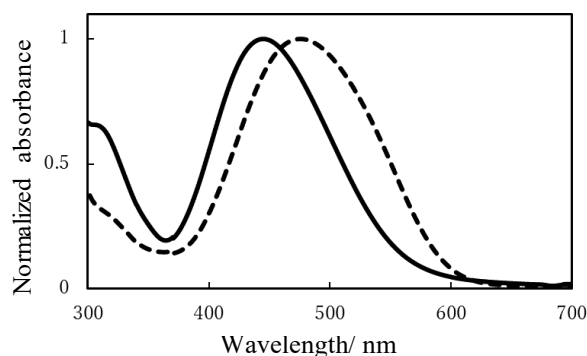


Fig. 2. UV and visible absorption spectra of thin films of $\mathbf{1}$ (dotted line) and $\mathbf{2}$ (solid line)

参考文献

- (1) Umezawa et al., *Opt. Mater.*, **60**, 258 (2016)
 (2) R. Kirby et al., *J. Mater. Chem.* **C2** 841 (2014)

問い合わせ先

氏名：梅澤洋史

E-mail : umezawa@fukushima-nct.ac.jp

(函館高専物質環境工学科¹、Department of
Biological Engineering IUT A-Lille²)

○阿部大和¹・Nour MARHABI²・寺門修¹

キーワード：ウニ殻、リサイクル、金属吸着、天然由来

1. 緒言

漁業系廃棄物とされるウニ殻は毎年 4000 t 以上廃棄されていると推測されている^[1]。その有効利用法として、主成分である炭酸カルシウムが無機系イオン交換体であることから^[2]、天然由来の陽イオン交換剤としての利用が考えられる。本研究では、ウニ殻の金属イオン吸着剤としての有効利用を念頭に、熱重量-示差熱分析(TG-DTA)による熱分解挙動の観察、ウニ殻を用いた金属イオン(Cu²⁺)の吸着挙動について検討した。

2. 材料および実験操作

2.1 吸着質溶液と吸着剤

吸着質溶液は Cu²⁺濃度が 20~100 ppm になるように硫酸銅五水和物を純水に溶解し調製した。吸着剤は北海道道南地域で採取されたキタムラサキウニの殻を用いた。ウニ殻を十分に水洗して、乾燥後、カッターミルにて粉碎し、ふるいにかけ、350~500 μm に分級した粉末を用いた。

2.2 実験操作

吸着質溶液 200 mL をスターラーで攪拌しながら恒温槽にて温度を 20 °C に保ち、その後焼成したウニ殻を 50 mg 加えた。この時間を 0 min とし、60 min まで 5 min おきに溶液を採取した。溶液中の Cu²⁺、Ca²⁺ 濃度を原子吸光光度計(日立 Z-8000)で測定した。Cu²⁺吸着量は溶液中 Cu²⁺濃度の減少量から求めた。

3. 結果及び考察

予備試験として未焼成の試料に対して試験したところ、初期濃度 20 ppm では 5.7 mg/g sea urchin 程しか吸着しなかった。そのため、焼成を行い、Cu²⁺除去能力の向上を試みた。TG-DTA 測定を起こったところ、200~500°C にかけて緩やかに重量減少し、その後 650~750°C 付近で急激な重量減少をすることが明らかとなった。前者はウニ由来の有機物の熱分解、後者は CaCO₃ の脱炭酸反応が起こったためと考えられる。そこで試料を 750°C、1h で焼成し、吸着試験に供した。

焼成試料に対する吸着試験の結果として Fig. 1 に Cu²⁺濃度の経時変化を示す。図より、短時間で急激に Cu²⁺濃度が減少していることから、銅イオン除去が可能であることが明らかである。ここでイオン交換によるものであれば、Cu²⁺イオ

ン減少量に等しい Ca²⁺が溶液中に溶出するはずであるが、Cu²⁺除去量より少ない結果となった。この要因として、焼成により生じた CaO の影響が考えられるが、試験後試料の XRD 測定から、炭酸塩であり、かつ吸着試験時の溶液 pH が 6 程度であったことから、Cu(OH)₂として沈殿除去される可能性は低い。そのため、炭酸塩の溶解度積 $K(\text{MCO}_3) = [\text{M}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]$ の影響が大きいと考えられる。 $K(\text{CuCO}_3) = 2.5 \times 10^{-10}$ 、 $K(\text{CaCO}_3) = 4.8 \times 10^{-9}$ より^[2]、 $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{Ca}^{2+}] = 0.05$ となる。よって、Cu²⁺は CO₃²⁻と優先的に結合して沈殿したため、残存 Cu²⁺濃度が小さくなったと考えられる。

60 min 試験後の吸着量を Table 1 に示す。今回の測定条件では、最大で 300 mg/g sea urchin まで除去できることが明らかとなった。

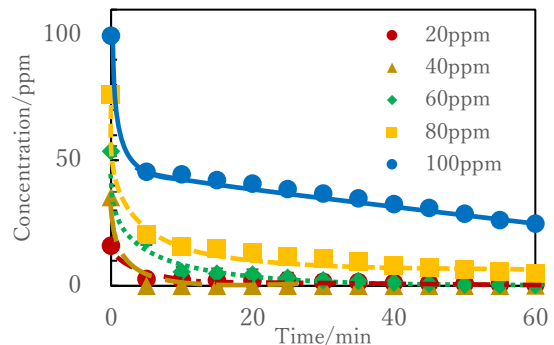


Fig. 1 Cu²⁺濃度の経時変化

Table 1 ウニ殻吸着時の濃度別平衡吸着量

初期Cu ²⁺ 濃度 [ppm]	20	40	60	80	100
Cu ²⁺ 平衡吸着量 [mg/g sea urchin]	62	141	213	285	300

4. 参考文献

- [1] 秋野, 北水試だより, **91**, 1 (2015).
[2] 長沢ほか, *Gypsum and Lime*, **229**, 408 (1990).

謝辞：本研究は JSPS 科研費基盤(C) (19K05113) の支援を受けた。ここに謝意を表する。

お問い合わせ先

氏名：寺門修

E-mail : terakado@hakodate-ct.ac.jp

(熊本高専専攻科¹、熊本高専生物化学システム工学科²)○梅田 蒼史¹・ 瀧崎 可有²・ 木場 信一郎¹・ 浜辺 裕子²

キーワード：吸着剤、セルロース、土壌浄化、重金属、金属イオン選択性

1. 緒言

急速な工業化と都市化により、クロム、ヒ素、カドミウム、銅、水銀、鉛、セレン、亜鉛、ニッケルのような多くの有害金属による土壌汚染が問題となっており、汚染土壌の浄化技術の開発が課題となっている。本研究では、有害金属を含む人工汚染土壌を用いて、リン酸セルロース不織布を用いた浄化を検討した。

2. 実験

2-1. リン酸セルロース不織布の合成

エレクトロスピンニング法によって作成した酢酸セルロース不織布を脱アセチル化した後、再結晶化のためアルカリ処理し、尿素-リン酸法によりリン酸セルロース不織布を得た。得られたリン酸セルロース不織布は、リン含量測定、SEM 観察、X 線回折分析を行い評価した。

2-2. 人工汚染土壌の作成

有害金属として Pb、Cs、Sr、Cd を対象とし、真砂土及び黒土に有害金属溶液を添加して十分混合し、密閉容器に入れ室温で 20 日間熟成した。その後、土壌を固液分離して純水で洗浄し、室温で 96 時間自然乾燥させ、人工汚染土壌を作成した。

2-3. 溶出・吸着試験

クエン酸とリン酸セルロースナノ繊維不織布を用い、人工汚染土壌からの Sr(II)、Cd(II)、Cs(I)、Pb(II)の溶出・吸着試験を、バッチ法とカラム法により行った。

3. 結果および考察

リン酸セルロース不織布のリン含量は平均 0.40 mmol/g、繊維径は 200~800 nm で不規則に配向していることを確認した。尿素-リン酸法による低結晶化度セルロースのリン酸化では、水溶性のリン酸セルロースが得られることが知られている。そこで、X 線回折分析を行った。原料の酢酸セルロースは無定形ハローを示し、非晶セルロースであった。エレクトロスピンニングすることで、2θ、16.2°、22.4°にそれぞれ Cell.Iとみられる結晶化のピークが観測され

た。脱アセチル化後、5% NaOH 水溶液で 5 分間結晶化処理したものは 2θ、20°にもピークが観測され、Cell.IIが共存していると思われる。

リン酸化後も結晶化構造は維持されていた。

作成した人工汚染土壌の王水による溶出試験の結果、黒土の Pb、Cs、Sr、Cd の含有量は 733、234、223、486 mg/kg-drysoil、真砂土の Pb、Cs、Sr、Cd の含有量は 608、28、195、337 mg/kg-drysoil であった。そこで、未汚染土壌を混合し、各有害金属の汚染濃度を 200~300 mg/kg-drysoil としたものを溶出・吸着試験に用いた。人工汚染土壌に 0.1M クエン酸とリン酸セルロースを加えてバッチ法およびカラム法による溶出・吸着試験を行った結果、クエン酸のみを加えたものと比べ、リン酸セルロースを加えることで有害金属溶出量の低減が確認できた。図 1 に Pb 汚染真砂土のカラム法による溶出・吸着試験の結果を示す。クエン酸のみに比べ、リン酸セルロースを加えた場合、44%溶出量が低減しており、リン酸セルロースが溶出した有害金属を吸着除去したと考えられる。

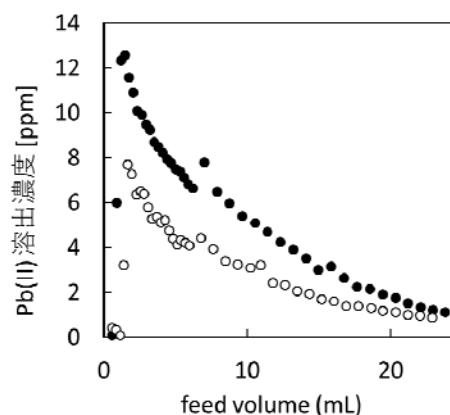


図 1. カラム法による溶出・吸着試験

● リン酸セルロースなし

○ リン酸セルロースあり

お問い合わせ先：浜辺 裕子

E-mail : hamabe@kumamoto-nct.ac.jp

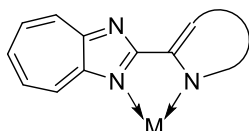
(久留米高専専攻科物質工学専攻¹、久留米高専一般科目(理科系)²)○高石昂汰¹・黒飛敬²

キーワード：非交互系炭化水素・複素環化合物・アズレン・機能性分子

1. 緒言

非交互系炭化水素であるアズレンは、アニオン状態で安定化する五員環と、カチオン状態で安定化する七員環が縮環した構造を持ち、そのことに起因して特別な酸化還元特性を有している。このような非交互系化合物はその特異な電子構造から、交互系化合物とは大きく異なる反応性や物性を示す。そのため、非交互系の骨格を持った分子を基本ユニットに用いた新規物質は、新たな機能性の発現が期待される。近年、アズレンに窒素を導入したアザアズレン類とその誘導体の金属配位を伴う S1 および S2 蛍光について報告⁽¹⁾されており、その発光挙動は興味深い。そこで、我々は 1,3-ジアザアズレン誘導体のうち、特に 2-置換体のイオンセンサーへの応用可能性に着目した。

本研究では、新規 2-置換体の合成法の確立を目指し、ハロゲン化反応ならびにアリールアミノ化反応について検討した。



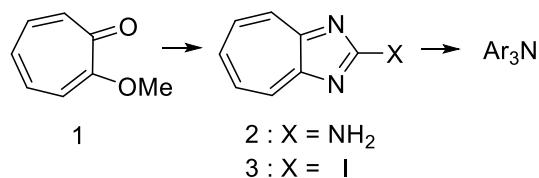
Scheme1. 1,3-ジアザアズレン誘導体

2. 実験と考察

最初に 1,3-ジアザアズレンの 2-置換体の合成ルートとして、無置換体の 2 位のプロトン引き抜き反応を経由した直接ハロゲン化を試みた。しかし、安定な 2 位の金属化は起こらず原料回収のみとなった。次に、既知の方法に従い 2-メトキシトロポン **1** を原料として 2-アミノ体 **2** を合成し、Sandmeyer 反応によるブロモ化を試みた。酸性条件下で種々の条件を検討したが反応は進行せず、アズレン骨格内の窒素原子のプロトン化による影響と推測された。そこで、有機溶媒中の比較的温和な中性条件下で進行することが知られている Griess 反応を試みた。種々の条件を検討したところ、MeCN 中 *t*-BuONO と CH₂I₂ を **2** に作用させることで、2-ヨード体 **3** を収率 40% で得ることに成功した。

次に、**3** を鍵中間体とし、2 位の置換反応を検討した。まず、室温下有機溶媒中で **3** とブタノールおよびブチルアミンを作用させたところ、2-ブチルアミノ体のみほぼ定量的に得られた。そこで、**2** と **3** の反応をエタノール還流下

で試みたが、反応は進行しなかった。この結果はアズレン骨格の 2 位が電子受容性であるため、**2** のアミノ基の求核性が低下したためであると考えられる。次に、Pd 触媒を用いた Buchwald-Hartwig クロスカップリング反応によるアリールアミノ化の条件を種々検討したが、反応は進行しなかった。そこで、アミノ基の求核性向上を図るため、原料のアミノ体に替えてトリス(トリメチルシリル)アミン **4** を用いたアリールアミノ化反応を試みた。触媒に Pd(OAc)₃ を用いアルゴン雰囲気下 DMI 中、22 時間 130°C 加熱したところ、僅かではあるが、2 級アミンの生成を ¹H NMR 及び質量分析により確認した。しかし、3 級アミンの生成は確認できなかった。



Scheme2. アミノ化反応

最後にパラジウムに代えて銅触媒を用いた Ullmann 型のアリールアミノ化反応を検討した。再度、原料に **2** と **3** を用い、触媒に Cu(PPh₃)₃Br を使用して、アルゴン雰囲気下 NMP 中、20 時間 120°C で加熱したところ、赤色の固体が得られた。この物質は ¹H NMR 及び質量分析より、2 級アミンと 3 級アミンの混合物であることがわかった。

3. 結言

本研究では、1,3-ジアザアズレンの 2 位の置換反応について種々検討した。その結果、鍵中間体となる 2-ヨード体の合成を達成した。そして、それを用いたクロスカップリング反応によるアリールアミンの合成を検討したところ、Cu(PPh₃)₃Br を用いた Ullmann 型カップリング反応によって効率的なアリールアミノ化が進行することが明らかとなった。

4. 参考文献

- (1) M. Oda, et al. *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 4471-4475.

お問い合わせ先

氏名：黒飛敬

E-mail：kurotobi@kurume-nct.ac.jp

剛直な主鎖をもつポリペプチド超薄膜の 気水界面における挙動

(新居浜高専専攻科生物応用化学専攻¹、新居浜高専生物応用化学科²)
○三並和正¹・岡部拓也¹・間淵通昭²・堤主計²・中川克彦²

キーワード：高分子超薄膜 表面圧-面積曲線 α -ヘリックス構造 ポリグルタメート

1. 緒言

Langmuir-Blodgett(LB)法とは水面に形成した両親媒性分子の単分子膜を固体基板上に累積して超薄膜を作製する方法であり、分子レベルで層構造を制御することにより高度な光機能性をもつ材料を得ることが可能である。このとき、気水界面で形成される単分子膜の構造および安定性が、累積性および累積膜の構造に大きく依存している。本研究では、剛直な α -ヘリックス構造を主鎖にもつポリグルタメート(PG)系高分子の気水界面超薄膜の特性を評価した。

2. 実験

柔軟な側鎖を含むPG試料としてグルタミン酸- γ -メチルエステルとグルタミン酸- γ -オクタデシルエステルの共重合体(co-PG)、蛍光基を持つPG試料としてエチルカルバゾール(EtCz)、アントラセン(An)基を側鎖に導入したPG-An、PG-EtCzを用いた(図1)。これらの試料のクロロホルム溶液を清浄な水面に展開後溶媒蒸発させることによって膜とし、仕切り棒を一定速度で移動させることで膜の圧縮を行いつつWilhelmy法によって表面圧を測定した。このようにして得られる表面圧-占有面積(π -A)曲線から単分子膜の挙動を評価した。

3. 結果及び考察

19°Cにおけるco-PGおよびPG-An、PG-EtCzの単分子膜の π -A曲線を図2に示す。いずれも剛直な α -ヘリックス主鎖は水面に横たわり、側鎖の凝集力によって均一な単分子膜になると考えられる。ヘアリーロッド型高分子であるco-PGは長鎖アルキル基により凝集して安定な単分子膜を形成する。短いアルキル基を側鎖にもつPG系分子の単分子膜形成能は知られているが、嵩高い蛍光基を側鎖にもつPGのホモポリマーについても単分子膜を形成することがわかった。しかしながら、その崩壊圧は低く、限界占有面積もco-PGに比べて大きくなった。嵩高い蛍光基の導入によって膜分子のパッキングが低下したと考えられる。また、その限界占有面積からPG-EtCz膜中では蛍光基が立ち上がりながら鎖が凝集しているとみられる。

PG-EtCz及びPG-Anともに、co-PGとの混合展開膜とすることによりco-PGの π -A曲線に

近い挙動を示し、単分子膜の安定性が上がるということがわかった。co-PG中の強い凝集力をもつオクタデシル基がEtCzまたはAnの蛍光基を包み込みことで分子のパッキングが良好に行われると考えられる。さらに、混合単分子膜は累積比1で良好に累積することが可能であり、累積層中で蛍光分子が分散したLB超薄膜とすることができた。

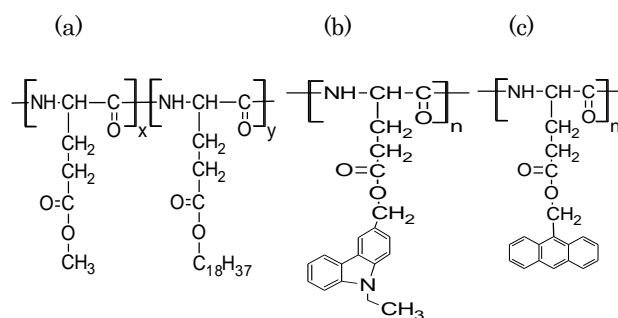


Fig. 1 co-PG(x=49%, y=51%) (a)及び^{*} PG-EtCz(b), PG-An(c)の構造式

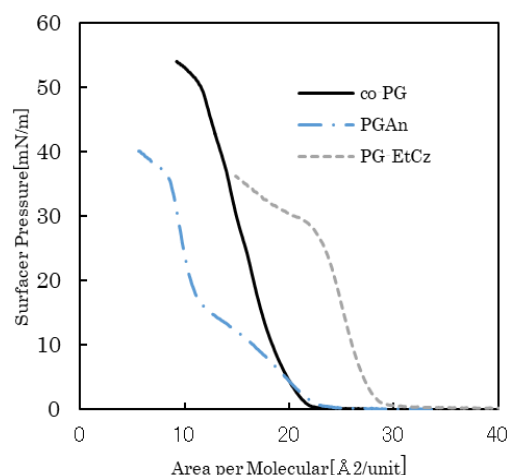


Fig. 2 PG試料の表面圧-占有面積曲線 (19°C)

お問い合わせ先

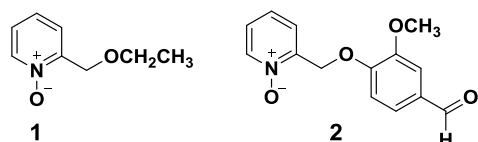
氏名：間淵通昭

E-mail：mabu@chem.niihama-nct.ac.jp

キーワード：光分解反応・2-アルコキシメチルピリジン-N-オキシド

1. 緒言

分子内に酸化剤となる官能基と酸化を受けやすい官能基を併せもつ有機化合物の中には、2-ニトロベンジルエーテルのように光分解反応を起こしてケージド化合物などに利用されるものが知られている。このような観点より、酸化力を持つアミノオキシドと反応活性部位であるベンジル炭素を併せもつ 2-アルコキシメチルピリジン-N-オキシドとして化合物 **1** および **2** を合成し、その光分解反応の挙動を調べることにした。



2. 実験・結果・考察

化合物 **1** は、2-ブロモメチルピリジン臭化水素酸塩にエタノール中で 2 当量のナトリウムエトキシドと反応させて得られた 2-エトキシメチルピリジンを、アセトン溶液中で *m*-クロロ過安息香酸 (*m*CPBA) で酸化することにより合成された (全収率 76%)。また、化合物 **2** は、DMF 溶液中で 2 当量の水素化ナトリウムを加えた後 2-ブロモメチルピリジン臭化水素酸塩を作用させて得られた 2-フェノキシメチルピリジン誘導体を *m*CPBA で酸化することにより合成することができた (全収率 47%)。化合物 **2** の原料であるバニリンはバニラ臭をもつ香料だが、化合物 **2** は無臭の白色固体であった。

化合物 **1** は水中および有機溶媒中で遮光しておけば比較的安定に存在することが ^1H NMR スペクトルにより確認された。一方、化合物 **1** の重水溶液に対し、キセノンランプを光源とする光照射を行ったところ、化合物 **1** のエチル基に帰属されるシグナルの強度が減少し、これと引き換えに、より高磁場で共鳴するエチル基に帰属されるシグナルの強度が増大することが確認された (図 1)。2 セットのエチル

基のピーク面積比より、光照射 15 時間後には化合物 **1** の 55% が光分解することが示された。また、化学シフト値より、光照射後に観られたエチル基のシグナルはエタノールに帰属されると考えられる。この結果は、2-アルコキシメチルピリジン-N-オキシドがアルコール性水酸基に対する光解除保護体になりうることを示唆している。

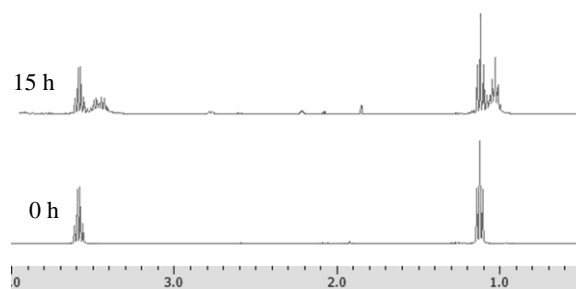


図 1. 光照射による化合物 **1** 重水溶液の ^1H NMR スペクトル変化 (0.5 - 4.0 ppm)

一方、光照射後の芳香族領域の ^1H NMR スペクトルは複雑なシグナルを与えた。ピリジン環の 6 位に帰属されるシグナルが **1** よりも低磁場に現われる生成物が確認されたことから、この結果から、化合物 **1** の光分解においては少なくともアミノオキシド部分の還元 (脱酸素) を経る経路が含まれると考えられる。また、低磁場領域に一重線が現れたことから、ピリジン環の 2 位から 3 位への置換基の転位を含む光分解経路の存在も示唆された。本発表ではこれらの生成物の構造決定の詳細および、化合物 **2** の光分解挙動をあわせて報告する。

お問い合わせ先

氏名：高倉克人

E-mail：katsuto@chem.suzuka-ct.ac.jp

(米子高専物質工学科)

○朝比奈雄志・田中 晋

キーワード：固体電解質、rotator 相、柔粘性結晶、固体 NMR、薄膜

1. 緒言

近年、100°C 前後で動作する固体電解質としてイオン性化合物における固液中間相の柔粘性結晶や rotator 相が注目されている。これらの相では、イオンの重心位置は格子点上にあり、その位置の秩序を保っているため、外見は固体状態である。しかし、イオンは回転・拡散運動をしており、液体的で、その外形を長時間保つことはできない。特に rotator 相は、棒状のイオンによって形成され、イオンはその長軸周りに一軸回転運動をしている。また、ラメラ型の層状構造をもち、イオンは層の面に沿って二次元的な自己拡散をするといった特徴がある。

Rotator 相を形成する代表的なイオン性化合物に長いアルキル鎖を持ったアンモニウム塩がある。これに対し陽イオンの親水基の中心元素を窒素からリンに変更したホスホニウム塩では、電気伝導度が 10 倍程度高くなる傾向がある。しかし、融点は、低くなるため 100°C 前後で固体電解質とすることが難しくなる。木谷らは、ホスホニウム塩 $C_nH_{2n+1}P(CH_3)_3[CF_3BF_3]$ ($n = 12, 14$, 以下 C_nPMe_3CB と記す) がこれらの傾向を示し、融点が 48, 110°C とやや低いことを報告している¹⁾。

本研究では、高温で固体電解質として機能させるため、より融点の高いホスホニウム塩として、よりアルキル鎖の長い $C_{16}H_{33}P(CH_3)_3[CF_3BF_3]$ (以下、 $C_{16}PMe_3CB$ と示す) について分子構造とイオン伝導を明らかにした。特に、先行研究で得られたホスホニウム塩、やアンモニウム塩と比較し、系統的にこれらを調査した。

2. 実験

臭化ヘキサデシルとトリメチルホスフィン等を等モルで混合し、窒素雰囲気下、90°C で 24 時間還流を行い、得られた白色固体をヘキサンで洗浄した後、減圧乾燥した。これを水溶液としてから強塩基性イオン交換樹脂に通し、トリフルオロメチルトリフルオロホウ酸を加えて中和を行ってから、減圧留去によって溶媒を除去して白色の微粉末試料を得た。これを水：アセトン (1 : 3) 混合溶液を用いて再結晶を行い、試料 $C_{16}PMe_3CB$ とした。アンモニウム塩 $C_{16}H_{33}N(CH_3)_3[CF_3BF_3]$ ($C_{16}NMe_3CB$) についても同様に合成した。これらの試料につい

て DSC、XRD、交流インピーダンス、 1H NMR スペクトル線幅 M_2 、 1H MAS NMR スペクトルなどを測定した。

3. 結果および考察

$C_{16}PMe_3CB$ の DSC 曲線では、5 つの吸熱ピークが観測でき、目視による融点測定の結果と合わせ、113°C が融点であることが分かった (図 1)。以下、固相を高温側から固相 I, II, III, IV, V とする。融解エントロピー変化 ΔS_{mp} が、13.5 $J K^{-1} mol^{-1}$ の小さな値であることは、固相 I が固液中間相であることを示唆している。

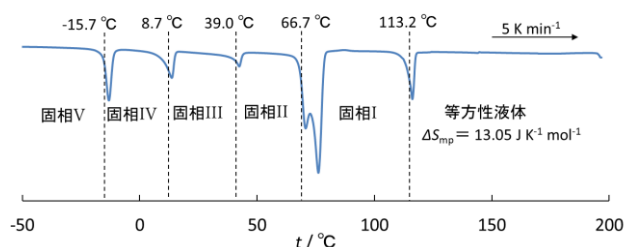


図 1 $C_{16}PMe_3CB$ における DSC 曲線

電気伝導度 σ は温度とともに増加し、100°C 付近の固相 I の高温部分では $10^{-5} S cm^{-1}$ オーダーの比較的高い値を示した。よって、固相 I では rotator 相特有のイオンの自己拡散がおこっていると見える (図 2)。

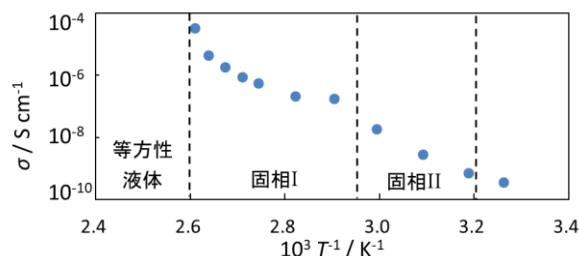


図 2 $C_{16}PMe_3CB$ における電気伝導度

1) 木谷将士, 米子高専物質工学科卒業論文 (2019).

お問い合わせ先

氏名：田中 晋

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

イオン性柔粘性結晶を添加した 高分子化イオン液体におけるイオン伝導

(米子高専専攻科物質工学専攻¹、米子高専物質工学科²)

○前田結希乃¹・田中 晋²

キーワード：柔粘性結晶、固体電解質、イオン液体、イオン伝導、交流インピーダンス

1. 緒言

近年、イオン性柔粘性結晶を固体電解質として利用する研究が行われている。柔粘性結晶を用いた固体電解質は、リチウムイオン電池においてショートの原因となるデンドライト生成を防止し、より安全な電池とすることが可能である。また、柔粘性結晶は軟らかく、可塑性があるため、高分子電解質の隙間に充填し、電極などと密着させる伝導助剤としての利用が可能である。しかし、イオン性の柔粘性結晶は、極性の低い高分子と馴染まないため、高分子のデザインを工夫する必要がある。

これまでに、イオン液体を重合した高分子化イオン液体(PIL)の利用が提案されている。柔粘性結晶トリエチルメチルアンモニウムビスフルオロスルホニルイミドと PIL を組み合わせた電解質は室温で $2 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ の高い電気伝導度を示すことが報告されている¹⁾。本研究では、ビニルイミダゾール(VIm)を重合させたPIL (図1) に柔粘性結晶テトラブチルホスホニウムビストリフルオロメタンスルホニルイミド([PBu₄][TFSI])を添加することでイオン伝導への影響を調べた。

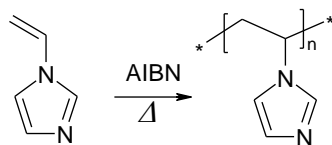


図1. VImの重合

2. 実験

VIm 2 g と開始剤アゾビスイソブチロニトリル(AIBN) 0.2 g をエタノールに溶解し、24時間 80 °Cで溶液重合した後、100 mLのアセトンで再沈殿を行った。得られた沈殿物は吸引ろ過した後、P₂O₅存在下のデシケータ内で減圧乾燥させ、試料 PVIm とした。PVIm にはビストリフルオロメタンスルホニルイミド(HTFSI)を重量比 8 : 2 もしくは 9.5 : 0.5 で混合し、エタノール溶液とした後、減圧蒸留した。得られた試料は、P₂O₅存在下のデシケータ内で減圧乾燥させ、試料 PVImHTFSI とした。これらの試料について TG/DTA、DSC、XRD、交流インピーダンス測定を行った。

3. 結果と考察

得られた PVIm、PVImHTFSI はいずれも黄色粉末であった。これらの XRD パターンを図2に示す。いずれの試料でも 23°前後に高分子特有の幅広いピークが見られ、結晶状態にないことが確認できた。

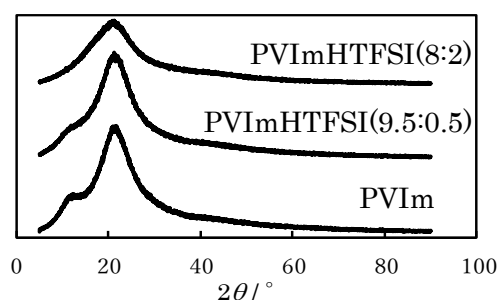


図2. XRD パターン

PVImHTFSI の電気伝導度 σ は 80–130 °C で $3.0 \times 10^{-7} - 3.0 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ の低い値を示した (図3)。柔粘性結晶を添加した試料の結果については、発表において示す。

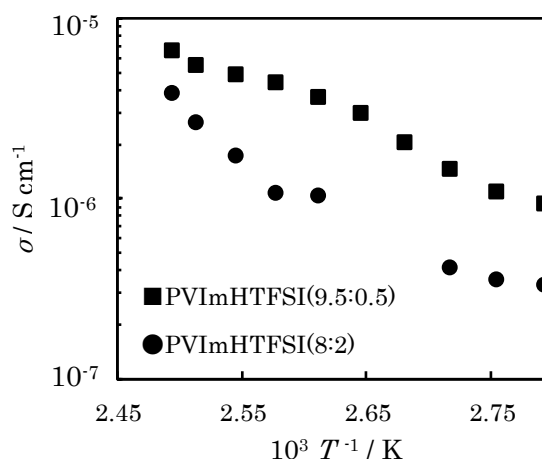


図3. PVImHTFSI における電気伝導度

1) Kaihua Yang *et al.*, *Mat'l. Letters*, **236**, 554(2019).

お問い合わせ先

氏名：田中晋

E-mail：s-tanaka@yonago-k.ac.jp

(米子高専物質工学科)

○錦織諒果・田中 晋

キーワード：食品、NMR、エマルション、氷温

1. 緒言

核磁気共鳴 (NMR) は、化合物の分子構造を決定するために必須の測定法であるが、固体・準固体試料については、緩和時間やスペクトル線幅などから分子運動などの多様な情報を得ることができる。試料内部を非破壊で観測できる点も特徴である。米子高専では磁場可変型固体 NMR (静磁場 0.5–2.4 T) と高分解能 NMR (静磁場 9.4 T) を保有しているが、企業等からの共同利用希望は稀である。

米子周辺では化学産業よりも食品産業が盛んであり、特に氷温域を利用した食品熟成などの研究が始まった地でもある。本研究では、地元の実業分野を中心に固体 NMR 装置を活用する道筋を拓く目的で、NMR を用いた低温におけるエマルションの安定性評価を行った。肉、魚、野菜などの生鮮食品は成分が非常に多く、NMR での直接的な解析の難易度が高いと予想されるため、ここでは、界面活性剤、水、油、アルコールの 4 成分から成るエマルションを単純化した食品のモデルとして捉えて、実験を行った。界面活性剤には、非イオン性のものを選び、Polyoxyethylene sorbitan monooleate (Tween80) を用いた。Tween80 は、食品だけでなく化粧品、医薬品などにも広く使用される賦形剤である。水と油の割合を調整することで油中水滴 (w/o) 型と水中油滴 (o/w) 型の両方のエマルションを形成できるため、構造の異なる系について、NMR 測定を行い、比較が可能である。本研究では、スピンスピン緩和時間 T_2 を測定することで、これらエマルション粒子や溶媒分子などの等方回転運動を観測することとした。

2. 実験

オリーブオイル、Tween80、純水、エタノールを重量比でそれぞれ 5 : 1 : 2 : 1, 4 : 1 : 2 : 0 もしくは、5 : 1 : 6 : 0 の割合で混合し、それぞれ Sample①, ②, ③とした。Sample①, ②は w/o 型エマルション、Sample③は o/w 型エマルションが形成される濃度域である。

これらの試料について DSC 測定、室温以下における肉眼観察、顕微鏡観察、 ^1H NMR T_2

測定などを行った。 T_2 測定は $90^\circ\text{--}\tau\text{--}180^\circ$ スピンエコー法を用い、 ^1H 核ラーモア周波数 59.8 MHz で行った。

3. 結果および考察

Sample①の DSC 測定結果を図 1 に示す。 -9.48°C に大きな熱吸収が、 77.67°C に小さな熱吸収が見られた。肉眼観察の結果、それぞれ溶媒の融解、エマルションの崩壊による等方性液体への転移に起因すると考えられる。

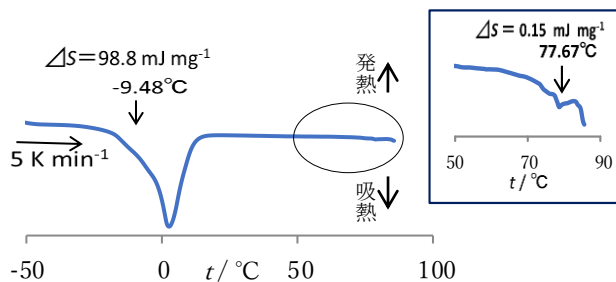
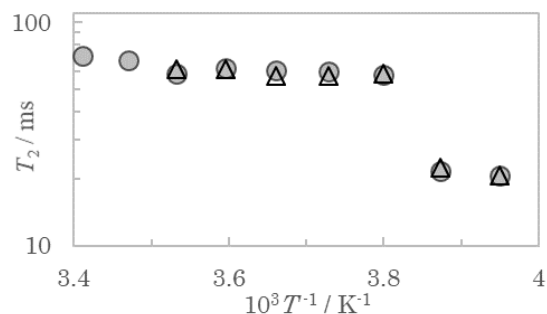


図1 Sample① の DSC 曲線 (右図は○の拡大図)

Sample②, ③ について室温から低温側へ順に測定した ^1H T_2 を図 2 に示す。いずれの試料も、 -10°C から -15°C の間で急激な減少が見られ、DSC で観測された溶媒の凍結する温度と一致することが分かった。

図2 Sample②, ③における ^1H T_2 の温度変化

お問い合わせ先

氏名：田中 晋

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

リン酸処理した無害化アスベスト含有石膏 におけるプロトン伝導

(米子高専専攻科物質工学専攻¹・米子高専物質工学科²)

○川崎 徹¹・松波誉大¹・田中 晋²

キーワード：固体電解質，アスベスト，石膏，プロトン伝導，インピーダンス

1. 緒言

中皮腫などの原因となるため、使用が禁止されているアスベストであるが、古い建築物を解体する際、大量に排出され、その処理が問題となっている。近年、このアスベストを強酸および高温で処理し、その針状形状を融けた粒状にすることで無害化できることが報告されている。この無害化アスベストは、石膏に加えることで、石膏ボードやセメント硬化剤などに利用できていることが分かっている。

本研究では、この無害化アスベスト含有石膏の新たな利用方法として、100°C 付近の中温域において動作可能な固体電解質を検討した。半水石膏は、リン酸処理すると、100°C 以上で電気伝導度が $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ の高い値を示すプロトン伝導体になることが報告されている¹⁾。これは、リン酸処理によって石膏に含まれる硫酸イオンがリン酸水素イオンに置換され、リン酸水素イオンの再配向運動と水素結合間のプロトン移動によって実現されると考えられている。本研究では、無害化アスベストが含まれている石膏をリン酸処理し、同様のプロトン伝導が観測できるか否かを調査した。

2. 実験

(株)松原総合研究所から提供された無害化アスベスト含有石膏 1 g もしくは市販の半水石膏 1 g を 0, 10, 25, 50 %リン酸水溶液 10 g 中にそれぞれ 24 時間浸漬した後、吸引ろ過を行い、五酸化二リン共存下のデシケータ中で 1-3 日間減圧乾燥させた。リン酸処理後、これらの試料は硬化するため、乳鉢で粉碎し、粉末状にしてから粉末 XRD、交流インピーダンス測定を行った。XRD は、測定角度 $2\theta = 5-90^\circ$ で測定した。交流インピーダンスは円盤状に加圧成型した試料を用い、二端子法、測定周波数 4 Hz-1 MHz、電圧 0.1 V で測定した。

3. 結果および考察

0, 50 %リン酸処理した無害化アスベスト含有石膏の XRD パターンでは、いずれも 11, 21, 24, 27, 29° にそれぞれピークが見られた (図 1)。これらは二水石膏 (硫酸カルシウム・二水和物) の回析パターンとよく一致し、無害化アスベストを含み、かつリン酸処理を行っても通常の二水石膏と構造に大きな変化がな

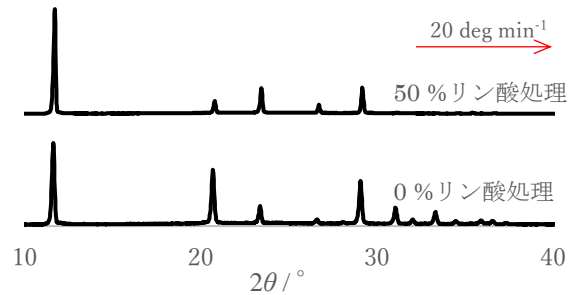


図 1 無害化アスベスト含有石膏の XRD パターン

いことが確認できた。

50%リン酸処理した無害化アスベスト含有石膏の電気伝導度 σ は、温度とともに増加し、90°C で $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ の高い値を示した。これは半水石膏と比べ高い値であった。しかし、室温では半水石膏の方が高い伝導を示した。90°C 以上ではやや伝導が下がったが、これは、石膏内部に含まれる水和水以外の水分の蒸発に伴うものと考えられる。90°C 付近で見られた高い伝導も、この水分に起因するものと考えられる。

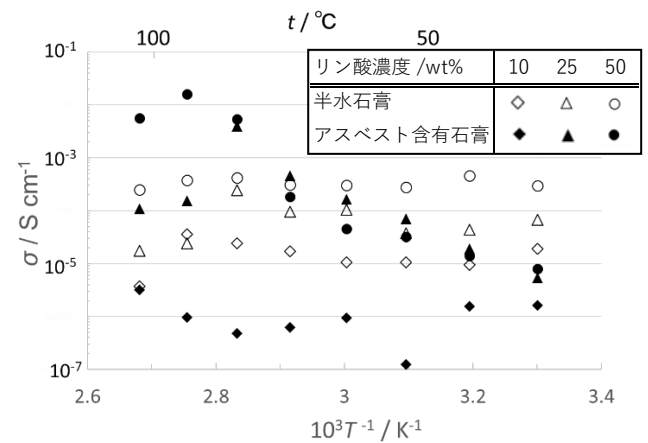


図 2 リン酸処理試料における電気伝導度 σ

1) Y. Abe et al., *Materials Research Innovations*, **10**, 17(2006)

お問い合わせ先

氏名：田中晋

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