

陽イオン交換体を導入したグルコマンナン膜の作製と

等温吸着試験による機能評価

(福島高専専攻科産業技術システム工学専攻¹、福島高専物質工学科²、

小山高専物質工学科³、福島高専化学・バイオ工学科⁴)

○千葉 裕太郎¹・上野 純奈²・馬目 由季²・加島 敬太³・羽切 正英⁴

キーワード：陽イオン交換体，モンモリロナイト，グルコマンナン，機能膜，ゼオライト

1. 緒言

産業の発展や人間の社会生活にともない、多種多様な化学物質が製造、使用、廃棄過程、あるいは事故によって環境へ排出され、その対応が重要な課題となっている。近年では、原子力発電所の事故により環境中に放射性物質が放出されたほか、開発途上国においては重金属類やヒ素等による地下水の人工的および非人工的な汚染が深刻な地域もあり、水系からの微量有害物質の回収除去に関する技術開発は、工業や社会の持続可能な発展にむけた恒久的な課題である。

環境中の微量有害物質の除去には、膜分離や吸着分離をはじめとした様々な方法が検討されている。吸着分離操作には多様な吸着材が用いられるが、それらには高い分散状態と有効比表面積を得るために粉末状、微粒子状であることが必要とされる。一方、粉末状の吸着材はその高い分散性のため、吸着処理後の回収操作に労力を要する。我々は、吸着処理後の回収を容易にし、かつ吸着材の特性を損なわない吸着材含有膜の調製方法について検討をすすめてきた¹⁾。その結果、多量に存在する海洋バイオマス資源であるアルギン酸やキトサンを膜基材とすることで、実用可能な強度を湿潤状態で有する平滑な吸着材含有膜を得ることができた (Fig.1)。この膜は、膜としての分離機能を有しながら、導入した吸着材 (活性炭、プルシアンブルーなど) に由来する様々な吸着能を有することが明らかとなっている。さらには、ゼオライトを導入したアルギン酸膜について、液相からの放射性物質除去のモデル実験として膜のセシウムイオン交換能を評価し、報告している²⁾。

ゲル状食品であるコンニャクを構成する主要素であるグルコマンナンは、熱不可逆性のゲルを形成する性質を有する。このゲルはアルギ

ン酸ゲルと同様、その構造中に高分子や微粒子を保持可能であり、我々はこの性質を利用して吸着活性点を導入したグルコマンナン膜を作製し、吸着能などの検討を進めてきた³⁾。本研究では、グルコマンナンと陽イオン交換体モンモリロナイトを複合化した膜の調製とその特性評価、ならびに得られた複合膜のモデル汚染化学種に対する吸着能について検討した。また、その他の陽イオン交換体としてゼオライトを導入したグルコマンナン膜についてもその作製方法を検討した。

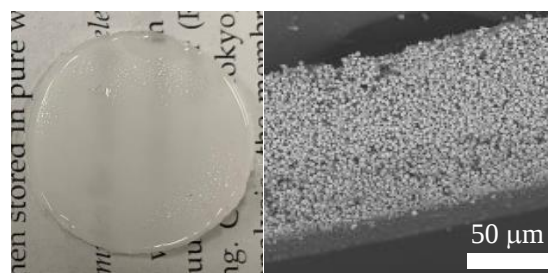


Fig.1 ゼオライトを含有したアルギン酸膜²⁾
外観 (左) と断面の電子顕微鏡像 (右)

2. 実験

モンモリロナイトとポリエチレングリコール (平均分子量 200) を含む *Amorphophallus konjac* 由来グルコマンナン水溶液を調製し、成膜容器に注いで乾燥させた。用いたグルコマンナン水溶液の濃度は 1.0 wt%，加えたモンモリロナイトの質量はグルコマンナン水溶液に対して 0 ~ 10.0 wt% とした。ポリエチレングリコールの添加量はグルコマンナン水溶液に対して 10.0 wt% とした。ポリエチレングリコールは、モンモリロナイトの分散安定性を高め、乾燥時の調湿に作用する。また、調製される膜の透水性に対しても影響を与える。乾燥後得られた膜は、水酸化カリウム水溶液に浸漬し不溶化させた。

モンモリロナイトには様々な物質に対して吸着特性を持ち、有機陽イオンに対してはイオン交

換による物理吸着が起こることが報告されている。そこで、種々の金属カチオンに対する交換実験に先立ち、工業排水のモデル汚れとしてカチオン性色素であるメチレンブルー（MB）の等温吸着試験を行った。不溶化した膜を純水で洗浄し塩基を除いたのち、濃度 500 mg/L の MB 水溶液に入れて振とうし、一定時間後の溶液中の MB 残存量を比色法で定量した。このときの温度は 25 °C で一定とした。また、種々の膜質量に対して行った吸着実験の結果から吸着等温線を得た。また、Langmuir の吸着等温式から MB の飽和吸着量を推算し、カチオン交換量を評価した。

ゼオライトを導入したグルコマンナン膜については、ゼオライトとポリエチレングリコールを含む酢酸酸性グルコマンナン水溶液を調製し、成膜容器に注いで乾燥させ、この乾燥体に水酸化ナトリウム水溶液を作用させることにより作製した。

3. 結果および考察

複合膜作製において、作製時の乾燥条件やモンモリロナイトやポリエチレングリコールの添加量を検討し、作製条件の最適化を行った。その結果、モンモリロナイトが均一に分散した平滑な複合膜を得ることができた。加えたモンモリロナイトの質量はグルコマンナン水溶液に対して 0～10.0 wt% としたが、ポリエチレングリコールの添加によって、この範囲内において安定な膜を得ることが明らかとなった。

カチオン性色素である MB の等温吸着試験においては、膜による顕著な MB 除去能が確認された。種々の膜質量に対して行った吸着実験の結果から吸着等温線を得たが、そのときの吸着量は添加した膜の質量に対して飽和傾向を示した。また、等温線より得た Langmuir プロットは直線性を示したため、その傾きより MB の飽和吸着量を推算し、カチオン交換量を評価した。その結果、モンモリロナイトのイオン交換能はグルコマンナンによる包埋による影響をほとんど受けず、良好な交換作用を示すことが明らかとなった。

膜に固定化されているモンモリロナイトの質量割合 MF_{MO} と MB 飽和吸着量の関係を Fig.2 に示す。

$$MF_{MO} = \frac{W_{MO}}{W_{MO} + W_G} \quad (1)$$

ここで MF_{MO} は(1)式で定義する。 W_{MO} 、 W_G はそれぞれ原料の固形分組成中のモンモリロナイト、グルコマンナンの質量を表す。Fig.2 より、モンモリロナイト／グルコマンナン複合膜には MB 捕捉能があり、モンモリロナイトの導入量を増加させると、MB 捕捉能が向上することが確認できた。また、イオン交換体の含有率を高くすることで、高いイオン交換能を持つ複合膜を作製で

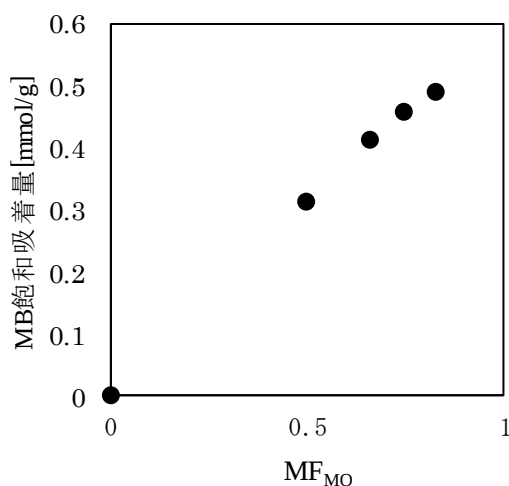


Fig.2 MF_{MO} と MB 飽和吸着量の関係

きることが分かった。

ゼオライトを導入したグルコマンナン膜については、酢酸とポリエチレングリコールを用いることで、前駆溶液中のゼオライトが高い分散性を示し、良好な膜を得ることが出来た。

4. 結論

グルコマンナンを膜基材としてモンモリロナイト包埋固定させた複合膜は、カチオンに対する交換特性を示すことが分かった。また、ゼオライトを導入した複合膜を得ることができた。今後は、連続透過式吸着試験や、純水透過試験を行い複合膜の吸着分離能、膜分離能の評価を進めていく。また、水相中の特定物質の除去として、その環境中での動態が注目されているセシウムイオンやストロンチウムイオン等を対象としたイオン交換能の評価を進めていきたい。

参考文献

- 1) T. Fujisaki, K. Kashima, M. Hagiri, M. Imai, *Chem. Eng. Technol.*, **42**, 910-917 (2019).
- 2) M. Hagiri, R. Watanabe, A. Hiruta, K. Kashima, *MATEC Web Conf.*, in press.
- 3) 金成百晃, 加島敬太, 羽切正英, 第 24 回高専シンポジウム in Oyama 講演要旨集, PA-13 (2019).
- 4) 技術情報協会, 分離プロセスの最適化とスケールアップの進め方 (2019).

謝辞

本研究は、平成 31 年度原子力規制委員会原子力規制人材育成事業のもとで行われた学生研究です。

お問い合わせ先
氏名：羽切 正英
E-mail : hagiri@fukushima-nct.ac.jp

キーワード：情動認識 深層学習 ディープニューラルネットワーク

1. 序言

現在、オンライン学習サービスなどの遠隔教育が社会的に注目を集めている。通常の授業形式と比べ遠隔教育ではコミュニケーションをとることが困難であることは容易に想像できる。また、通常の授業形式においても、教師1名に対する受講学生が増加した場合、一人ひとりの表情を正確に把握するのは困難である。以上のような状況下では、クラスの雰囲気といったものを可視化し、教員に提示するシステムの構築が望まれる。

そこで本研究では、深層学習を用いた感情解析方法を用いて授業内における学生の感情分布を調査し、その有効性を検討する。

2. ラッセルの円環モデル

感情表現方法には主に、顔画像を喜び、悲しみ、怒りなどの8種類の感情カテゴリに分類する方法と、ラッセルの円環モデル^[1]と呼ばれる感情表現方法がある。本研究では後者のラッセルの円環モデルを基礎とし、人間の情動を幸福度、覚醒度の二次元の指標（VA空間、図1）で表現する感情解

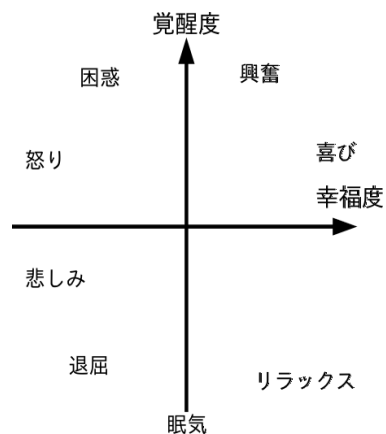


図1: ラッセルの円環モデル

析システムを構築する。前者の感情カテゴリ分類法を用いた場合、様々な感情が混在する表情や感情の強度まで表すことはできないのに対し、本研究で基礎とするラッセルの円環モデルではVA空間における一座標として複雑な表情を表すことが可能となる。

3. 感情解析システム

感情解析システムでは深層学習を用いて幸福度、覚醒度を推定する回帰問題に取り組んだ。システムは人間の顔画像を入力とし、幸福度、覚醒度を出力する。

3.1 教師データ

本研究では顔表情データセットに AffectNet^[2]を使用する。このデータセットは約100万枚の顔画像データから成り、そのうちの約44万枚は手動で残りは自動的にラベル付けされている。ラベルは幸福度と覚醒度の強度をそれぞれ[-1,1]で表している。本研究では、手動でラベル付けされた44万枚を用いた。

3.2 ネットワークモデル

ネットワークモデルには ResNeXt50x32x4d を使用した。これは ResNet の改良版であり、ILSVRC などのコンペティションで優れた性能を残している。本研究ではモデルを ImageNet で学習させた後、全結合層の出力数をVA空間に対応するように変更し AffectNet において転移学習させた。

3.3 感情解析システムの評価

構築した感情解析システムの基本的な有効性を確認するために、20代男性1名の顔画像を用いて評価を行った。図2はニュートラル（VA空間で原点）、図3は笑顔（VA空間で幸福度軸上）、図4は

驚き（VA 空間で覚醒度軸上）の感情を示す表情である．図2～4に対する解析結果を図5に示す．システムの解析結果が各表情に対応した VA 空間における座標を示していることから，システムは感情を概ね解析できており，且つ感情の強度も示せていることが確認できる．

4. 授業における学生の感情分布

4.1 データ収集

学生の感情分布を調べるために，授業中の学生の表情を収集した．今回，収集には，長岡高専電子制御工学科3年で開講されているメカトロニクスの授業を用いた．授業は二回撮影し，そのうち一回は実習形式，残りの一回は講義形式の授業である．

4.2 解析結果

図6，7に各授業における感情分布解析結果を示す．解析結果から，講義形式の授業に比べ，実習形式の授業の場合，感情の分散が大きいことがわかる．これは，授業において，学生同士の会話が実習形式の授業の方が多いため，学生の感情変化が大きくなることが要因であると考えられる．

5. 今後の課題

構築した感情解析システムを用いて，授業中の感情分布を調べた．今後は，教育効果の向上において重要な要素である集中度などと感情の関連性を明らかにする．

参考文献

- [1] J. Russell, "A circumplex model of affect," Journal of personality and social psychology, vol. 39, no. 6, pp. 1161–1178, 1980.
- [2] A. Mollahosseini, B. Hasani, and M. H. Mahoor, "Affectnet: A database for facial expression, valence, and arousal computing in the wild," IEEE Transactions on Affective Computing, vol. PP, no. 99, pp. 1–1, 2017.

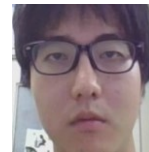


図2: 表情 A

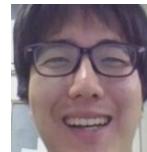


図3: 表情 B

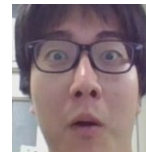


図4: 表情 C

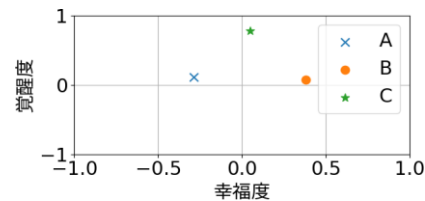


図 5: 感情解析システム出力結果

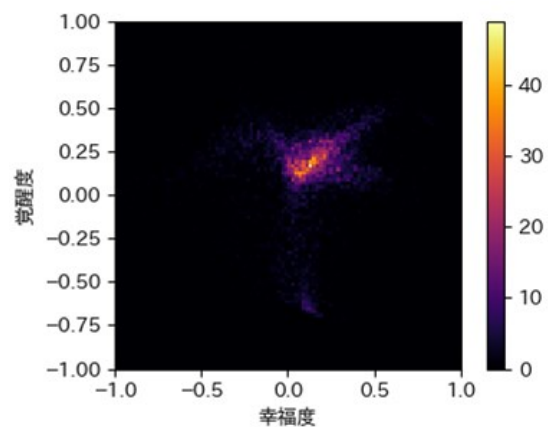


図 6: 制御3年メカトロニクス(講義形式)

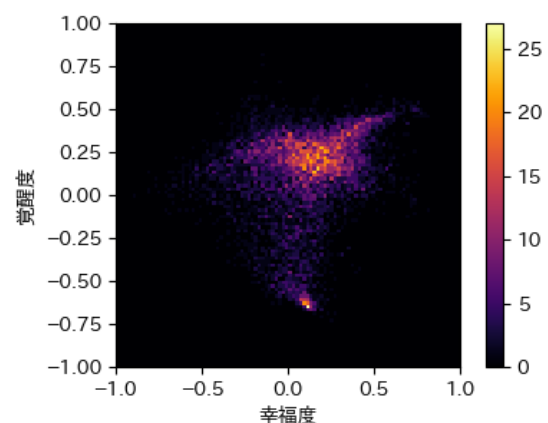


図 7: 制御3年メカトロニクス(実習形式)

お問い合わせ先
氏名：外山茂浩
E-mail：toyama@nagaoka-ct.ac.jp

セーリング競技においてリコールした

艇の特定を支援するシステムの開発

(米子高専電子制御工学科)

○渡邊弘大・川戸聡也

キーワード：セーリング競技，位置情報，GNSS，マイコン，Spresense

1. 緒言

近代オリンピックの第 1 回大会から採用されている歴史あるスポーツとして、セーリング競技がある。セーリング競技では、海上に設定されたコースを複数のヨットやウインドサーフィン（以下、「艇」という）が回り、ゴールでの着順を競う。この競技を運営する上で、ルール通り航行しているかの確認などのため、随時、各艇の位置を把握することが必要となる。ここで、競技が始まり、艇が分散すれば位置は把握しやすいが、多くの艇が密集するスタート時においては難しいという現状がある。

セーリング競技におけるスタート時の状況を図 1 に示す。スタートは、2 艘の運営側の船の上に立てたポール間に設定された仮想のスタートラインを、全ての艇が一齐に通過する形で行われる。この際、フライング（以下、「リコール」という）については目視で判断しているが、人間の感覚を踏まえた判断である以上、ミスが生じる恐れがある。また、リコールした艇が多いために該当の艇全てを特定できない場合には、スタートがやり直しになるために時間が無駄になってしまう。

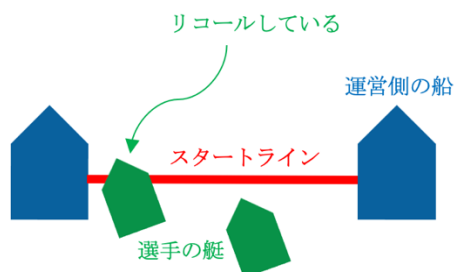


図 1. セーリング競技のスタート時の状況

そこで本研究では、セーリング競技のスタート時にリコールした艇の特定を支援するシステムを開発する。目視と併せて本システムを利用することで、目視のみの場合と比較してリコール時の判断ミスや再スタートを減らす。これにより、セーリング競技における運営を円滑化および効率化し、選手の負担軽減にも繋げる。

2. システムの概要

セーリング競技のスタート時において確立されている運営の方法や手順にシステムを組み込む上で、導入や運用の負担が少ないことが求められる。これを踏まえて、本研究では GNSS (Global Navigation Satellite System) を用いた位置情報の取得により、個々の艇の位置を特定することにした。この場合、GNSS の受信機を全ての艇に搭載する必要がある。また、艇は長時間海上にいること、競技の妨げにならないことを考慮すると、受信機は安価、小型、省電力であることが望ましい。そこで、これらの条件を満たす SONY 製マイコンの Spresense[1]を受信機として利用することとした。なお、セーリング競技において艇の位置を特定および活用する研究は[2]など既に複数ある。しかし、多くが位置を GPS で特定しており、リコールした艇を特定する上では精度の面で不安がある。本研究では、GNSS を利用することで準天頂衛星の補強信号を受信でき、より高い精度での位置の特定が可能である。

図 2 にシステムの構成を示す。Spresense の GNSS 受信機能を用いて衛星から位置情報を取得し (①)、それを運営側が利用する Web アプリに送信して地図上へプロットする (②)。そして、運営側が予め同アプリに対して指定したスタートラインの座標 (③) をスタート時間より前に越えた艇の情報を、同アプリの画面上に表示 (④) する。これにより、運営側はリコールした艇の判断材料として、リアルタイムに表示される位置情報を利用することができる。

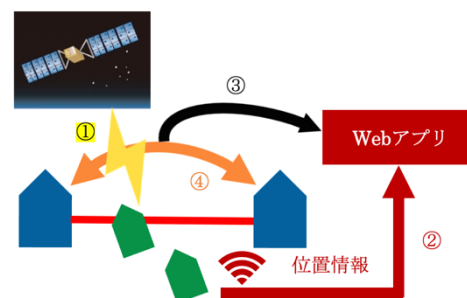


図 2. システムの構成

3. Spresense を用いた GNSS 位置測定

システムを構築する上で、その有効性に大きな影響を与えるのが位置情報の精度である。そこで、Spresense を用いてどの程度正しく位置情報を取得できるのか実験を行った。

まず、Spresense の GNSS 受信機能が正常に動作するか調べるため、陸上で測定を行った。測定環境および測定結果を図 3 に示す。GNSS の測位プログラムを書き込んだ Spresense を手に持った状態で、グラウンドの外周に沿って小走りで一周し、1 秒ごとに得られた位置情報（緯度と経度）を地図上にプロットした。



図 3. 陸上での測定環境および測定結果

測定結果を実際に移動した地点と目視で比較したところ、大きな誤差はなかったことから、Spresense を用いて陸上で問題なく GNSS により位置情報を取得できると判断した。

次に、実際の利用環境を想定した海上での実験を行った。測定環境および測定結果を図 4 に示す。既設の旗と一時的に設置したブイの間を、ゴムボートで回って測定を行った。防水対策のため、Spresense をビニールで包んだ場合と、それを防水バッグに入れた場合の各状態において、低速（5km/h 前後）・中速（15 km/h 前後）・高速（25 km/h 前後）の各速度での測定を行った。また、1 秒ごとに得られた位置情報を地図上にプロットした。図 4 は、ビニールのみの状態で低速の場合のものを示している。

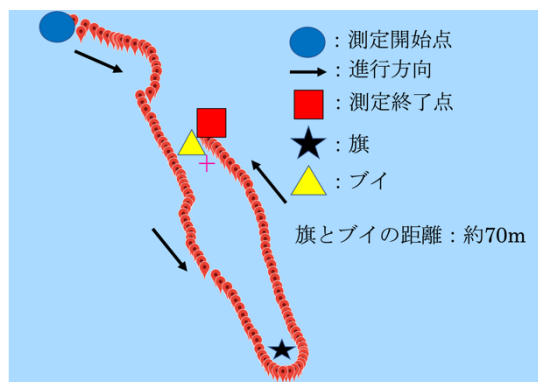


図 4. 海上での測定環境および測定結果

測定結果を実際に移動した地点と目視で比較したところ、大きな誤差はなかったことから、

Spresense を用いて陸上と同じく海上においても問題なく GNSS により位置情報を取得できると判断した。

4. Web アプリの開発

Spresense で取得した艇の位置情報は Web アプリに送信して利用する。送信には Wi-Fi を利用することとし、Wi-Fi 経由で位置情報をデータ可視化サービスである Ambient[3]に送信および可視化できることを確認した。

また、Python の Web 開発フレームワークである Flask[4]と Google Maps の JavaScript API を用い、図 5 に示すような Web アプリの UI および機能の開発を進めている。地図上にはスタートラインと各艇の位置を表示し、リコールした艇の情報は集約して表示する。また、座標指定ボタンからスタートラインの座標やスタート時間の設定を可能とする。

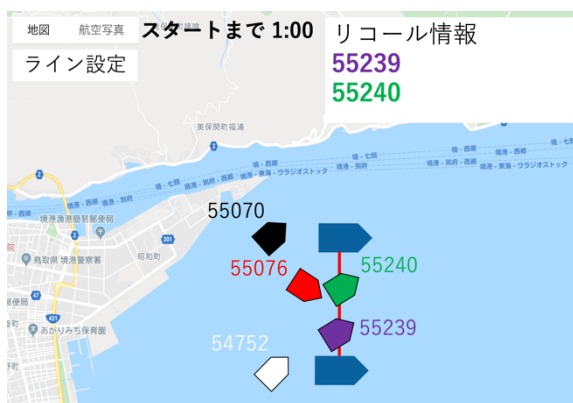


図 5. Web アプリの UI および機能のイメージ

5. 結言

本研究では、セーリング競技のスタート時にリコールした艇の特定を支援するシステムの開発を進めた。今後の課題として、Web アプリの完成、実環境でのシステムの運用と評価、得られた位置情報に生じる誤差のより正確な検証などが挙げられる。

参考文献

- [1] Overview - Spresense, <https://developer.sony.com/ja/develop/spresense/> (閲覧日: 2019 年 12 月 1 日)。
- [2] 根来秀徳, 塚田晃司, 「スマートフォンを用いた客観的センサーデータによるセーリング指導支援システムの提案と実装」, 情報処理学会第 77 回全国大会講演論文集, pp. 215-216 (2015)。
- [3] Ambient - IoT データー可視化サービス, <https://ambidata.io/> (閲覧日: 2019 年 12 月 1 日)。
- [4] Flask へようこそ, <https://a2c.bitbucket.io/flask/> (閲覧日: 2019 年 12 月 1 日)。

お問い合わせ先

氏名: 川戸聡也

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

中学生向け防災用数学問題集の開発

(沼津高専 機械工学科¹, 制御情報工学科², 物質工学科³, 教養科⁴)

○中野友暉¹・古田皓晟¹・高津朗真²・原賀紫織³・鈴木正樹⁴

キーワード：防災教育，数学問題集

1. 緒言

日本は、外国に比べ地震や台風等の自然災害が発生しやすい国土である。実際、全世界で起こったマグニチュード 6 以上の地震のおよそ 20% が日本で起こり、全世界の活火山のおよそ 7% が日本にある。台風の上陸数は、年間平均として 3.83 個と中国、フィリピンについて 3 番目に多い国である。また、全世界の自然災害で受けた被害金額のおよそ 12% が日本の被害金額である（出典：国土技術研究センター）ことから日本が災害大国であることがいえる。

近年でも、2018 年の北海道胆振東部地震や 2019 年の千葉県豪雨など記憶に残る大きな災害が起こっている。そのような中、社会的に注目を集めているのが学校における防災教育である。2011 年の「新学習指導要領・生きる力」では、防災教育に関する事項が従来よりも大幅に増強され、東日本大震災後には、小・中学校の一般の授業に、防災教育が盛り込まれるに至っている。ただ、その多くは社会や理科、保健体育や道徳の観点によるものである。そこで私たちは、数学の観点から防災教育にアプローチし、数学の問題を解くことで、防災に役立つ知識が得られる中学生向けの数学問題集を開発した。

2. 防災用数学問題集

防災用数学問題集の着想は 3 年前に遡る。沼津高専におけるミニ研究の活動の 1 つとして、「防災教育における数学の役割」をテーマにした活動が行われていた。それを、昨年度のミニ研究のメンバーであり、今年度は課題研究のメンバーとして継続的に活動している私たちが、引継ぎ、それぞれが問題やコラムを追加、修正の上まとめた。この問題集は中学校の学習指導要領に記載の数学の単元ごとにまとめているため、中学生の知識で災害予測に関する問題や災害への備えに役立つ問

題を解くことができるようになっている。問題集の章・節構成およびその節における問題数を表 1 に示す。

表 1 問題集の章・節構成と問題数

章	節	問
第 1 章 中学 1 年生	1 節 正負の数	3
	2 節 文字式	9
	3 節 一次方程式	4
	4 節 比例・反比例	6
	5 節 平面図形	2
	6 節 空間図形	3
	7 節 資料の整理	6
第 2 章 中学 2 年生	1 節 式の計算	2
	2 節 連立方程式	5
	3 節 一次関数	4
	4 節 平行と合同	1
	5 節 三角形と四角形	2
	6 節 確率	6
第 3 章 中学 3 年生	1 節 多項式の計算	2
	2 節 平方根	2
	3 節 二次方程式	2
	4 節 2 乗に比例する関数	2
	5 節 相似	3
	6 節 円	2
	7 節 三平方の定理	4
	8 節 標本調査	4

数学の観点から防災にアプローチするということに基づき、問題集の構成は、

- ① 中学校の数学の単元ごとの解説
- ② それぞれの節での学習のねらい
- ③ 防災の知識を身につけられる問題
- ④ 問題に関連した知識を広げられるコラム
- ⑤ 解答

とした。例として、図 2, 3 に「第 2 章 1 節 式の計算」を示す。

①では、問題を解くうえで必要な中学校の数学の内容を一般的な問題集と同様に単元ごとにまとめ、問題を解くときにすぐに参照できるように配慮した。これは、防災の知識を身につけるとともに、数学的能力を向上させる狙いからきている。

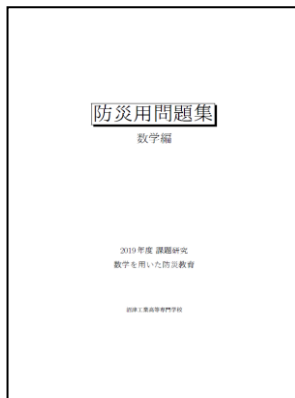


図 1 防災用問題集

◇◇◇1 節 式の計算

まとめ

【単項式と多項式】

- 項が1つだけの式を単項式といい、項が2つ以上ある式を多項式という。
- 文字を含まない項を定数項という。
- 単項式で、かけあわされている文字の個数を、その単項式の次数という。
- 多項式の各項のうちで、次数が最も高い項の次数を、その多項式の次数という。
- 次数が1の式を1次式、次数が2の式を2次式という。
例：単項式 $7x^2y$ の次数は3、多項式 $x^2 - 3x - 2$ の次数は2
- 多項式のなかで、同じ文字が同じ個数だけ掛け合わされている項どうしを同類項という。同類項は、次の分配法則を使って、1つの項にまとめることができる。

$$ac + bc = (a + b)c$$

【演算】

- 多項式の加法は、式の各項を加え、同類項をまとめる。
- 多項式の減法は、ひく式の各項の符号を変えて加える。
- 単項式と単項式の乗法は、係数の積と文字の積を求め、それらをかける。
例： $3a \times 4b = 12ab$
- 単項式と単項式の除法は、式を分数の形で表し、係数どうし文字どうしで約分する。また、除法は乗法になおして計算できる。
例： $18a^3 \div 3a^2 = \frac{18a^3}{3a^2} = 6a$
例： $6a^2 \div \frac{2}{5}a \times b = 6a^2 \times \frac{5}{2a} \times b = 15ab$
- 多項式と数の乗法、除法について、次が成り立つ。
 $a(b + c) = ab + ac$ $(a + b)c = ac + bc$
 $(b + c) \div a = \frac{b + c}{a} = \frac{b}{a} + \frac{c}{a}$

【式の変形】

- 初めの式を変形して x の値を求める式を導くことを、 x について解くという。

学習の狙い

34. 尺度のわかっている物を使って避難所の大きさを求めることができ、必要なブルーシートの枚数を求めることができる。

学習の狙い

35. 発電機の起動電力を求める式をつくり、具体的な状況で利用することができる。

34. 正確な長さが分からない2本の棒がある。それらを、それぞれ $a(\text{cm})$, $b(\text{cm})$ とする。この2本の棒を用いて、避難所の大きさを測ったところ、縦 $20a(\text{m})$ 、横 $50b(\text{m})$ であった。また、その避難所に敷き詰めるブルーシートの大きさは縦 $0.8a(\text{m})$ 、横 $1.0b(\text{m})$ であった。このとき、次の各問に答えよ。
- (1) 避難所の面積およびブルーシートの面積を文字式で表せ。
 - (2) 避難所に隙間なくブルーシートを敷くにはブルーシートが最低何枚必要か求めよ。
 - (3) 避難所には「スフィア基準」と呼ばれる国際基準があり、避難所の一人当たりのスペースは最低 3.5m^2 にしなければならない。 $a=50$, $b=105$ とすると、この避難所に何人の人が避難することができるか。 n 人の人が避難できるとして文字式を立てて求めよ。
35. 災害用の発電機に関する次の問に下のコラムを参照して答えよ。なお、余裕を持って、消費電力の1.1～2.0倍の起動電力を必要とするものは2.0倍、2.1～5.0倍を必要とするものは5.0倍と考えよ。
- (1) 起動電力が1.1～2.0倍の物の消費電力の合計を a 、2.1～5.0倍の物の消費電力の合計を b 、1.0倍の物の消費電力の合計を c として、必要となる合計起動電力 W を求める式を作れ。
 - (2) 消費電力が5Wのスマートフォンの充電器、25Wのノートパソコン、35Wの扇風機、1200Wのドライヤー、200Wの小型クーラーの使用を想定した時、何Wの起動電力の発電機を用意すべきか。1の式を使って解け。

【コラム：災害用発電機が欲しくなったら】

災害時には停電が発生すること考えられる。そのため、災害用の発電機を導入する自治体や家庭がある。発電機には起動電力というものがあ、選ぶ際には消費電力ではなく、起動電力を計算しなければならない。熱を発生させるもの、モーターを動かす電気機器によっては、下の表のように起動時に消費電力の1.1倍～5.0倍の起動電力を必要とする電気機器がある。

起動電力	電気機器
消費電力の1.0倍	スマートフォンの充電器、ノートパソコン、白熱電球、小型電気ポット、32型テレビなど
消費電力の1.1倍～2.0倍	扇風機、ミキサー、ドライヤー、電子レンジなど
消費電力の2.1倍～5.0倍	冷蔵庫、小型クーラーなど

24

図2 ①単元解説、②学習の狙い

25

図3 ③問題、④コラム

②では、その問題を解くことで、何がわかるのか、何を意識することができるのか、という防災に役立つ能力を示した。これを意識して問題を解くことで、防災に関する能力を向上させることを狙っている。

③では、地震、津波、台風、豪雨等様々な自然災害に対応した幅広い問題を、災害・防災・減災・復興等のキーワードをもとに、各単元に合わせて作成した。問題の難易度や言葉の選択に配慮し、数学問題集として有用となるものを目指した。

④では、問題内容を補い、出題に関連する発展した防災の知識を身につけられ、堅苦しすぎず、身近で、興味を引く内容をコラムとしてまとめた。例えば、備蓄に関する問題の後には避難時に必要な物品の量を紹介することで、備蓄に関する知識を養い、各家庭での災害に対する備えにつなげられるようにしている。

⑤では、それぞれの問題に対する解答をまとめており、①と併せて見ることで正しい数学の能力を身につけられるようにした。

各節は、学習者が利用しやすいように、見開きで完結とし、2ページ構成を基準とした。問題数の多い単元はコラムなどを配置することで、4、6ページ構成とした。

3. 結言

本問題集は商品化、すなわち出版を視野に入

れて開発しているが、実用に耐えうるには、問題の質、量ともにまだまだ検討の余地がある。さらに、この問題集の対象である学習者のことや、学習する単元に沿う内容であることなどを考えたうえで、問題の多様性、難易度、そして一番重要な、この問題集が防災教育に役に立つ、という目的を十分に考えて編集する必要がある。それには、学習者からの意見が重要であり、それに対応していく必要がある。本問題集を教材とした出前授業や公開講座を実施し、それら関与者を通じた改善により、今後、問題集の質をさらに高めていきたい。

付記

今回開発した問題集の対象者を一般向けとし、さらに、自然災害発生メカニズムや各自然災害の性質を数式を用いて解説するなど、理系的観点を加えた「数学を用いた防災用教材の開発」および、この問題集と防災用教材を用いて実施した中学生向けの公開講座「中学生による体験授業-数学で防災教育-」については、発表およびポスターとして別途、それぞれ報告するので、併せて参照していただきたい。

お問い合わせ先

氏名：鈴木正樹

E-mail：m-suzuki@numazu-ct.ac.jp

PS-05

高専シンポジウム口頭発表賞・ポスター発表賞

導電性樹脂を利用した電子工作に関する研究

(石川高専専攻科電子機械工学専攻¹、石川高専電子情報工学科²)○三宅美歩¹・小村良太郎²

キーワード：3D プリンタ、導電性樹脂、電子工作

1. 目的

現在、3D プリンタの普及に伴い 3D プリント利用可能な材料は多様化している。また、マルチヘッド 3D プリンタを用いることで、2 種類の材料を同時に出力して 1 つの物体を造形することも可能である。

本研究では、多様化する材料の応用としてマルチヘッド 3D プリンタを用いて通常の樹脂と導電性樹脂を利用し、3D プリント技術を電子工作へ適応することを目的とする。

2. 方法

本研究では、導電性樹脂 (ABS 樹脂) と一般的なプラスチック樹脂 (PLA 樹脂、ABS 樹脂) を使用し、Arduino と各種センサの外装の 3D モデルを 3D CAD で設計する。設計した 3D モデルをマルチヘッド 3D プリンタ (FlashForge Dreamer) で作成する。その後、導電性樹脂の特性を把握するとともに、導電性樹脂を応用した電子工作への適応を検討する。電子工作の適応の検討として、導電性樹脂を通じた電力供給と電圧信号の伝送について検証を行なった。

2.1 導電性樹脂

導電性樹脂は、一般的なプラスチック樹脂に導電性フィラーを練り込み、導電性を持たせたものである。本研究で用いる導電性樹脂の表面低効率は $10^3 \sim 10^5 [\Omega]$ であり、導電性樹脂での造形物の抵抗値は非常に高いことが予想される。最初に、電力供給のための回路を導電性樹脂により作成可能か検討したのち、導電性樹脂を通じて電気信号が伝達可能かを検討する。

2.2 Arduino

本研究では、電力供給および信号の伝達を検証するために Arduino UNO を利用する。Arduino の電源端子から導電性樹脂を通じての電力供給や、各種センサの信号受信の検証に使用する。

2.3 外装設計

導電部分に導電性樹脂を使用し、2 台の Arduino を接続する場合と各種センサと Arduino を接続する場合の外装を 3D CAD で設計する。外装同士はブロック玩具の様に接続できるように設計する。

3. 結果・考察

3.1 導電性樹脂の電気的特性

導電性樹脂を用いて LED を点灯させるため回路を設計した。しかし、導電性樹脂の抵抗値が非常に高いため、電力供給は不可能であった。

導電性樹脂の電気的特性を測定した。導電性樹脂 (図 1(ii)) の抵抗値を測定した。抵抗値は、 $20[k\Omega] \sim 13[M\Omega]$ と非常に高く、また接触等の条件により抵抗値が安定しないため、電力供給には不向きであることがわかった。導電性樹脂を通じた電圧を図 1(i) の回路を作成し測定した。結果を図 2 に示す。直流電源の入力電圧と導電性樹脂を通じた電圧はほぼ等しいため、信号の伝達ができる可能性があることが明らかとなった。

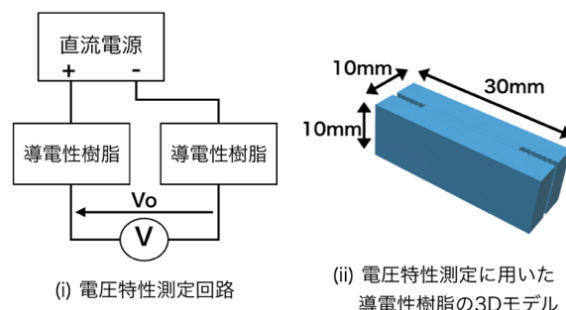


図 1 導電性樹脂の電気特性測定

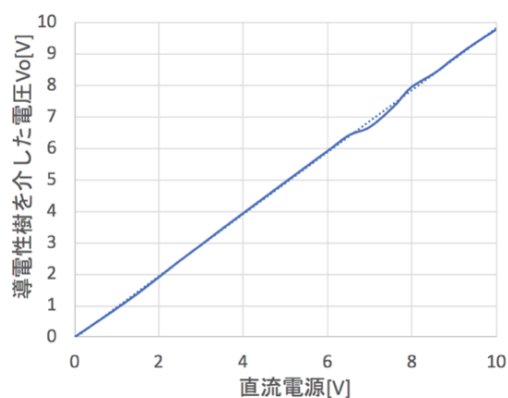


図 2 導電性樹脂の電気特性

3.2 外装の作成

Arduino とセンサの外装を 3D CAD で設計し、マルチヘッド 3D プリンタで造形した。外装の信号の伝送路には導電性樹脂を使用し、一般的な PLA 樹脂で異なる伝送路同士を絶縁する。

Arduino とセンサの外装の導電部分同士を接続するパーツとして導電性樹脂で導線を差し込むための穴が空いたブロック玩具の様に接続可能なブロックを作成した (図 3)。この 2 つのブロックに導線を差し込み接続したときの抵抗値が $20[k\Omega] \sim 13 [M\Omega]$ であったことから電圧信号の伝送は可能と考えられる。

3.3 Arduino 同士の信号伝送

接続の対となる 2 種の Arduino の外装を作成し、Arduino 同士の信号伝達を行なった。送信側の Arduino からは、パルス幅 $5 \sim 5000[ms]$ のパルス波を送信した。受信側の Arduino は $5[ms]$ 間隔で信号を受信した。

パルス幅 $50[ms]$ の信号の受信波形を図 4 に示す。検証の結果、導電性樹脂を通じての電圧信号は、雑音があるものの受信が可能であることを確認した。また、外装同士、外装と導線の接触が不安定なため雑音に弱く、受信できる電圧信号のパルス幅は $50[ms]$ 以上であることがわかった。

3.4 導電性樹脂を通じたセンサの特性

距離センサの外装を作成し、距離センサの出力の電圧信号が導電性樹脂を通じて Arduino に伝送可能か検証を行なった。センサへの電源供給は直流電源 ($5[V]$) を使用した。

センサの出力端子と GND 端子を 4 つの条件で Arduino に接続し、距離センサの特性の測定を行なった。結果を図 5 に示す。本研究では、Arduino と距離センサを外装を通じて接続して使用すること (図 5(d)) を検討していたが、図 3 の外装を通じてのセンサの信号伝達は不可能であることが明らかとなった。

原因として、外装同士、外装とセンサの接触が悪く抵抗値が不安定なため、伝送される電圧信号も安定しなかったことが考えられる。

4. まとめ

導電性樹脂の電気的特性の把握を行った。導電性樹脂は抵抗値が高く安定しないため、電力供給には不向きであることが明らかとなった。導電性があることを確認し、電圧信号の伝達が可能であることが明らかとなった。また、センサの出力信号を導電性樹脂で構成したマイコンの外装を通じて接続することでマイコンへ入力可能になったことが明らかとなった。しかし、センサも外装で覆い、外装同士でセンサとマイコンを接続した場合にはセンサの出力信号をマイコンの入力へ伝達することが困難であることも明らかとなった。

以上より、電子工作において 3D プリンタに

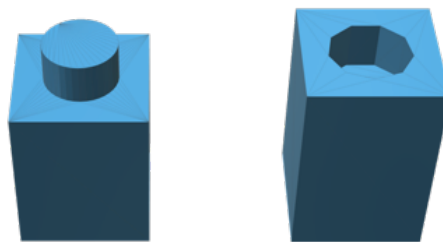


図 3 ブロック玩具状の導電性樹脂

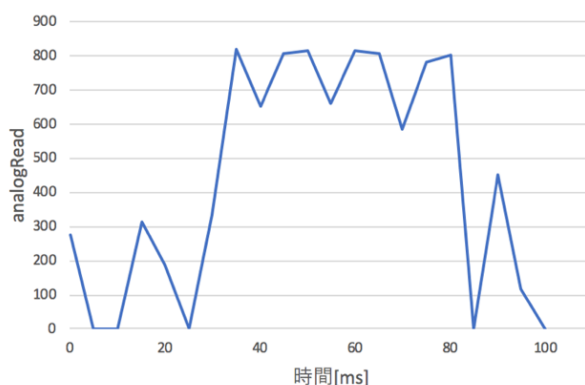


図 4 パルス幅 $50[ms]$ のパルス波の受信波形

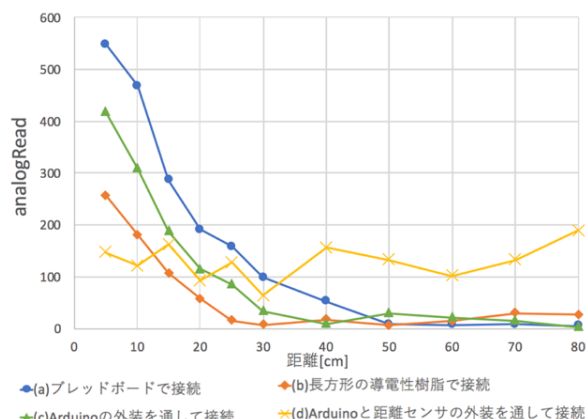


図 5 導電性樹脂を通じた距離センサの特性

よる導電性樹脂を利用した造形物は、高精度を要求しないセンサの信号伝送の用途での利用が可能であることが明らかとなった。

今後の課題として、外装の導電部分のセンサや Arduino との接続方法、外装同士の接続方法の改善があげられる。

参考文献

[1] conductive ABS(導電性 ABS)フィラメント樹脂基本情報, <http://www.3dprint-sale.com/item/absconductive.html>, 株式会社 ミジコ, 2018 年 11 月 12 日

お問い合わせ先

氏名: 小村 良太郎

E-mail: komura@ishikawa-nct.ac.jp

大容量非接触式マグネットクラッチの研究

(仙台高専専攻科生産システムデザイン工学専攻¹、宮城県産業技術総合センター²、仙台高専電気システム工学科³、東洋機械株式会社⁴)

○玉川晟¹・高田健一²・八巻快生³・山田洋³・高橋智樹⁴・鈴木浩一⁴・佐々木拓⁴

キーワード：スマートコミュニティ、セーフティハイブリッドシステム、大容量非接触式マグネットクラッチ、完全嵌合状態、磁場シミュレーション

1. はじめに

現在スマートコミュニティ^[1]において、環境負荷が低い交通システムとして都市間の長距離輸送が可能な鉄道の変革が期待されている。その輸送の安全性を向上させる事はとても重要であり、保安鉄道車両は旅客車両(客車)の運行に先立ち、線路の安全運行のために活動している。したがって、保安鉄道車両が線路上で走行不能に陥ると客車の運行の妨げになるため、エンジンにトラブルが発生しても自走して退避出来るように、駆動系を 2 系統にした安全性能の高いセーフティハイブリッドシステムのニーズは、各鉄道会社に存在する。ところで、保安鉄道車両は接触式の摩擦クラッチを採用しているが、保安鉄道車両の不具合のほとんどがクラッチ接触部の摩耗に起因している。そこで本研究では、動力の伝達や切り離しを行うクラッチの構造を、永久磁石を使用する事により非接触で動力伝達を行う大容量非接触式マグネットクラッチの研究を行うものとする。

2. 原理

マグネットクラッチの構造図を図 1 に示す。マグネットクラッチはマグネット、ツースユニット、動力軸などで構成される。マグネットは動力軸に固定されていて、ツースユニットは動力軸上をスライドすることでマグネットと嵌合する。ツースユニットの移動はツースユニットに接続したエアシリンダを用いて行われる。

(1) エンジンが回転している時にツースユニットをマグネットに近づけると、マグネットとツースユニットとの間には回転数差があるため渦電流が生じる。渦電流によってつれ回りトルクが発生し、ツースユニットが回転を始めることで回転数差が小さくなっていく。

(2) マグネット側の回転数とツースユニット側の回転数が同期した状態、完全嵌合状態になると渦電流は発生しなくなるが、マグネットの磁力によってツースユニットの磁性体が吸引されるため、ツースユニットはマグネットと同じ回転数で回り続ける。

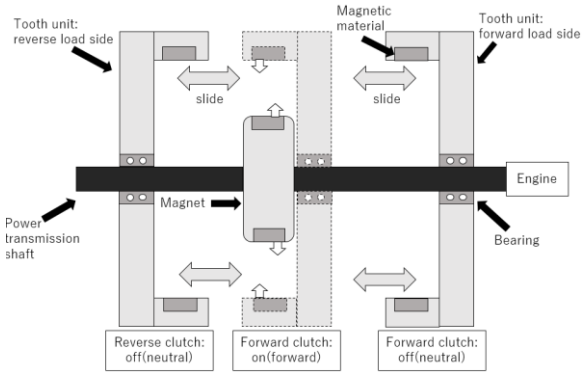


図 1 構造図

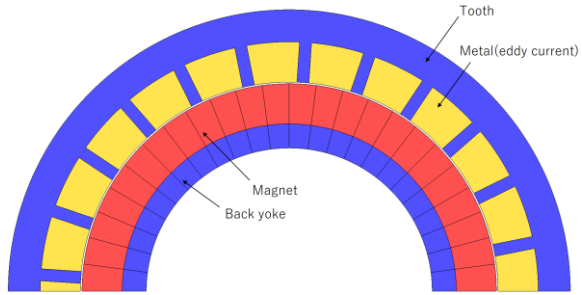


図 2 1/2 サイズの 2D モデル

表 1 2D モデルの諸元

直径	175[mm]
積厚(モデル垂直方向)	72[mm]
極対数	24
ギャップ (ツース-マグネット間)	1[mm]
マグネット	永久磁石 (S5B18MF) Br=0.9[T] Hcb=595[kA/m]
バックヨーク	軟磁性材 (S45C)
ツース	軟磁性材 (S45C)
渦電流用金属	アルミニウム

3. 方法

本研究では、有限要素法を用いた磁場解析ソフトウェアである JMAG-Designer^[2]を用いて、モデルの設計・磁場解析などの磁場シ

ュレーションを行った。シミュレーションは 1/2 サイズの 2D モデル設計、材料設定、条件設定、メッシュ生成、磁場解析の順で行った。設計した 1/2 サイズの 2D モデルを図 2 に、その 2D モデルの諸元を表 1 に示す。磁界を磁石からツースまでの間に集中させるため、磁石はハルバツハ配列を採用した。また、今回行ったシミュレーションでは、回転数差を 0、25、50、100、200、400、800、1600、2400[rpm]に設定した。今回のシミュレーションでは回転位相差に対するトルク波形(静特性トルク、動特性トルク)、回転位相差に対するジュール損失波形、回転数差に対する平均トルクを算出した。

4. 結果

(1) 回転位相差に対するトルク波形を図 3 に示す。最大トルクは完全嵌合状態(0[rpm]時)で 718[N・m]、50[rpm]時で 910[N・m]となった。最小トルクは完全嵌合状態(0[rpm]時)で -594[N・m]、50[rpm]時ではほぼ 0[N・m]となった。よって静特性の最大トルクは 718[N・m]である。また、回転数差があると、動特性トルク(引きずり方向のトルク)が発生するが、50[rpm]時では平均 352[N・m]の引きずり方向のトルクが発生した。

(2) 回転位相差に対するジュール損失波形を図 4 に示す。ジュール損失は引きずりトルク発生のための渦電流に由来しているためマグネットからツースまでの間で発生し、その位置関係で変動する。ジュール損失は完全嵌合状態(0[rpm])時は 0[kW]となり、50[rpm]時の平均ジュール損失は 1.97[kW]となった。

(3) 回転数差に対する平均トルクを図 5 に示す。回転数差が小さい時は回転数差に応じて平均トルクは増加するが、1600[rpm]時の 481[N・m]を最大とし、それ以降平均トルクは増加しなかった。

5. まとめ

今回、1/2 サイズの 2D モデルのシミュレーションを通して、回転位相差に対するトルク波形(静特性トルク、動特性トルク)、回転位相差に対するジュール損失波形、回転数差に対する平均トルクを算出する事が出来た。今回の結果からは、特にジュール損失が大きく、改善の必要がある。それに加えて、更なるトルクの上昇を目指し、現在、寸法や極数などのパラメータを変更した際のシミュレーションを行い、構造の最適化に取り組んでいる。その後は 3D モデルのシミュレーションによる、より正確な特性数値推測を行っていく。その後、実機による評価へと移行する予定である。

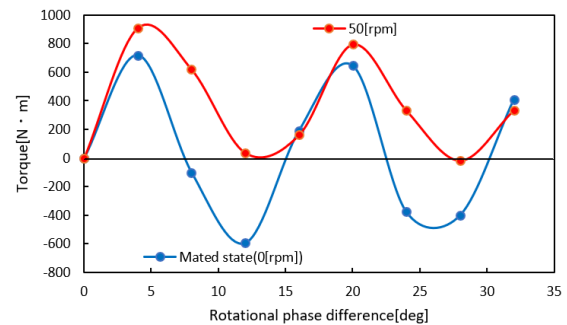


図 3 回転位相差に対するトルク波形

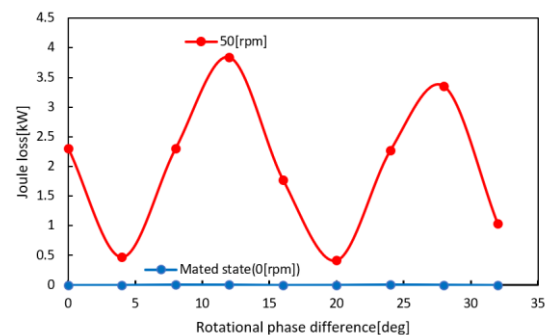


図 4 回転位相差に対するジュール損失波形

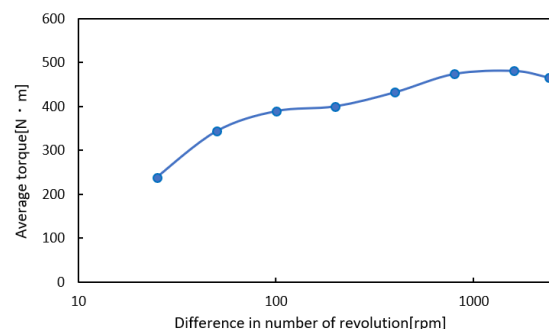


図 5 回転数差に対する平均トルク

参考文献

- [1] スマートコミュニティ 日本国土開発,
https://www.n-kokudo.co.jp/tec_civil/smart_community.html (2019 年 11 月 25 日)
- [2] JMAG,
<https://www.jmag-international.com/jp/>
(2019 年 11 月 25 日)

お問い合わせ先

氏名：山田洋

E-mail：h-yamada@sendai-nct.ac.jp

スチルベン系 dendrimer-金属錯体を用いた

新規蛍光材料の開発

(神戸高専専攻科応用化学専攻¹、神戸高専応用化学科²)

○西川健吾¹・根本忠将²・大淵真一²

キーワード：有機 EL、有機金属錯体、熱活性化遅延蛍光、Dendrimer

1. 緒言

近年、有機金属錯体はディスプレイ等の材料に使用される有機 EL 素子としての活用が見込まれている。有機 EL 素子において、発光層は発光効率・発光寿命に直接関わってくるため、それに用いる有機材料の特性が重要となる。有機金属錯体は、その発光特性からりん光性と蛍光性、構造から低分子系と高分子系に大別される。現在、低分子系が主に用いられているが、耐久性と塗布性に問題がある。りん光性錯体は蛍光性錯体に比べ発光効率・発光寿命に優れている。その一方で、貴金属を用いるため、蛍光性錯体に比べ高価になりやすいという欠点がある。

本研究では、熱活性化遅延蛍光(TADF)を起こす高分子系の有機金属錯体に注目した。TADF は、電子供与性部位(EDG)と電子求引性部位(EWG)がそれぞれ π 共役系をもち、それらが π 共役面に平行に並ばず捻れて結合したような分子によく見られる⁽¹⁾。TADF とは、熱エネルギーによって三重項から直接一重項に逆項間交差を起こしてから蛍光を示す現象である^{(1),(2)}。この蛍光は通常の蛍光に比べ遅れて発光し、内部量子収率は最大 100% となり得る⁽²⁾。同じく内部量子収率が最大 100% となるりん光性材料とは異なり、貴金属を用いる必要がないため低コスト化が可能となる。また、高分子系材料は物理的強度が高く膜が均一になりやすいため、耐久性、塗布性に優れるという利点を持つ。

今回は、EDG として高分子材料であるスチルベン系 dendrimer、EWG として Al などの廉価な金属に対して配位可能な 2-methyl-8-quinolinol を利用することで、TADF を生じ得る蛍光性有機金属錯体の合成

を試みる。高分子材料を用いることで通常の有機 EL 材料に比べ耐久性・塗布性を向上させる。それとともに、TADF を生じる材料とすることで、従来の蛍光材料に比べ発光寿命・発光効率に優れ、りん光性材料に比べ低コストな蛍光材料の開発を目指す。

2. 実験

今回は、コンバージェント法による合成を行った。まず Scheme 1 に従って実験を行い、化合物 **1** から **5** を合成した。**1** および **2** の合成は既報論文を参考に行った⁽³⁾。また **3** の合成は先行研究を参考とした⁽⁴⁾。

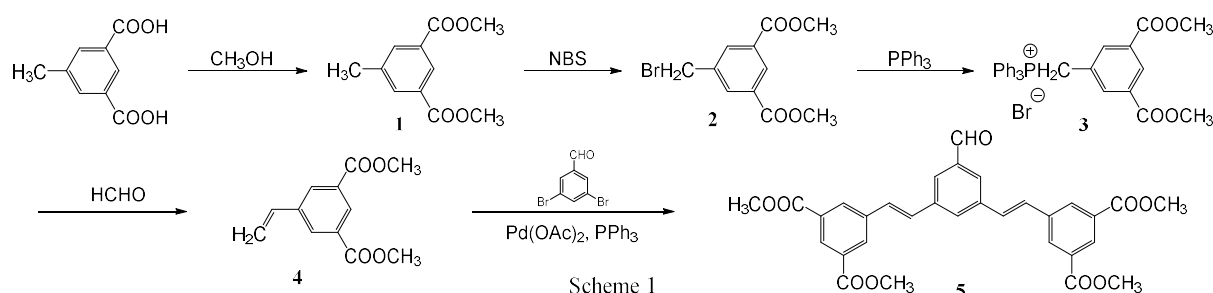
酸触媒存在下、無水 methanol 中で 5-methylisophthalic acid を 3 時間加熱還流・攪拌し、dimethyl 5-methylisophthalate (**1**) を合成した。

1 と *N*-bromosuccinimide (NBS)、benzoyl peroxide (BPO) を無水 acetonitrile 中で、6 時間加熱還流・攪拌することで、dimethyl 5-bromomethylisophthalate (**2**) を合成した。

2 と triphenylphosphine を xylenes 中で 1 時間加熱還流・攪拌することで、3,5-bis(methoxycarbonyl)benzyltriphenylphosphonium bromide (**3**) を合成した。

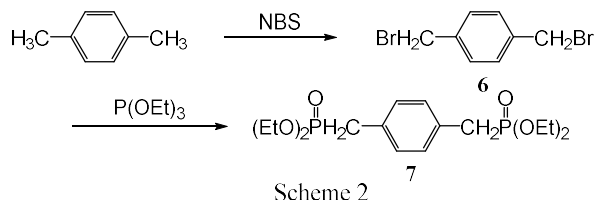
3 と formaldehyde を N_2 雰囲気下、室温で 24 時間 Wittig 反応させることで、dimethyl 5-vinylisophthalate (**4**) を合成した。溶媒として、無水 THF を用いる方法、無水 toluene を用いる方法の 2 種を行った。またそれぞれの溶媒に対し、反応剤として formaldehyde 液を用いる方法、paraformaldehyde を用いる方法を行い、計 4 種の方法で実験を行った。

4 と 3,5-dibromobenzaldehyde を Pd 触媒を用いて Heck 反応⁽⁵⁾させることで、3,5-bis



[(*E*)-3,5-bis(methoxycarbonyl)styryl]benzaldehyde (**5**)を合成した。この反応は、無水 THF を用いる方法、無水 toluene を用いる方法、無水 DMF を用いる方法の 3 種を行った。

続いて、 dendroliマーの中心となる部分を Scheme 2 に従って合成した。



p-Xylene と NBS, BPO を acetonitrile 中で、6 時間加熱還流・攪拌することで、1,4-bis(bromomethyl)benzene (**6**)を合成した。

6 と triethylphosphite を xylenes 中で、24 時間加熱還流・攪拌することで、1,4-bis(diethylphosphatemethyl)benzene (**7**)を合成した。

得られた生成物は FT-IR および ¹H, ¹³C NMR を用いて、その構造を確認した。

3. 結果及び考察

Scheme 1 による **1-5** の合成結果を Table 1 に示す。

Table 1. Reaction conditions and results of **1-5**.

compd.	solvent	temp.(°C)	time (h)	yield (%)
1	methanol	reflux	3	97
2	acetonitrile	reflux	6	82
3	xylenes	reflux	1	95
4	THF	rt	24	70*
	toluene	rt	24	73
5	THF	reflux	48	-
	toluene	reflux	48	20
	DMF	reflux	48	25

* crude

1 は薄黄色粉末、**2** は白色粉末、**3** は白色粉末でそれぞれ回収できた。FT-IR および ¹H, ¹³C NMR から構造を確認した。

4 の合成について、どの反応でも **4** は黄色粉末で得られた。粉末の paraformaldehyde を用いることで収率が向上した。Formaldehyde 液に含まれる成分が反応に影響し、収率が低下したものと考えられる。THF 中で合成した **4** は、不純物として **1** と同様の構造の物質を含んでおり、これを単離生成することが困難であった。Toluene を用いた際には副生成物が生じなかったため、以降は溶媒として toluene を用いている。

5 および副反応による生成物は薄橙色の粉

末として得られた。**5** の合成について、THF 中での反応では片側のみ Heck 反応が進行した化合物 (Figure 1) などが生成してしまい、目的物ができたことが確認できなかった。

Toluene や DMF 中の反応では目的物の生成が確認できたが、それとは別に THF 中での生成物と同様のものができていることが確認された。溶媒の沸点が高いほど反応の進行度は向上しているものと考えられる。

反応に用いる Pd 触媒、反応溶媒と反応温度について検討を行うことで収率の改善を行う必要がある。

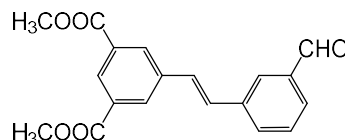


Figure 1. Molecular structure of by-products in **5**. Scheme 2 による **6, 7** の合成結果を Table 2 に示す。

Table 2. Reaction conditions and results of **6, 7**.

compd.	solvent	temp.(°C)	time (h)	yield (%)
6	acetonitrile	reflux	6	74
7	xylenes	reflux	24	60

6 は薄橙色の粉末で得られた。FT-IR および ¹H NMR から構造を確認した。

7 は白色の固体で得られた。FT-IR および ¹H NMR から構造を確認した。

今後、合成した **5** と **7** を Horner-Wadsworth-Emmons 反応させることによって第一世代の dendroliマーの合成を、また dendron の成長反応を行い第二世代以降の dendroliマーの合成経路の確立を目標とする。その後、2-methyl-8-quinolinol と結合させ Al 錯体にすることで TADF 材料になりうる物質を合成し、蛍光材料としての特性を評価する。

4. 参考文献

- (1) Saito, K.; Kashiwagura, C. Organic el element, and lighting device and display device using same. WO 2014133062 A1. September 4, 2014.
- (2) Nakanotani, H. *et. al Nat. commun.* **2014**, 136, 9256-9259.
- (3) Kanoo, P.; Matsuda, R.; Sato, H.; Li, L.; Jeon, H. J.; Kitagawa, S. *Inorg. Chem.* **2013**, 52 (19), 10735-10737.
- (4) 加藤大樹, 神戸高専特別研究論文 **2017**.
- (5) Heck, R. F. *et al J. Org. Chem.* **1972**, 37, 2320.

お問い合わせ先

氏名：大淵 真一

E-mail : ohfuchi@kobe-kosen.ac.jp

加工性に優れた新規フェノール樹脂誘導体の合成

(神戸高専専攻科応用化学専攻¹、神戸高専応用化学科²)

○樋口諒¹・根本忠将²

キーワード：付加縮合、フェノール樹脂、エンジニアリングプラスチック、六員環構造

1. 緒言

フェノール樹脂は世界で初めて合成された人工プラスチックであり、剛直な主鎖構造を有することから、熱的特性や機械的特性に優れた熱硬化性樹脂として知られており、耐熱性材料としてだけではなく、電気、通信、自動車などの工業材料にも応用されている⁽¹⁾。しかし、フェノール樹脂の主鎖構造にみられる剛直なフェニレン-メチレン構造はフェノール樹脂特有の優れた性質を示す一因となっているが、その剛直さゆえに種々の有機溶媒に対して溶けにくく、加工性に乏しいといった欠点が指摘されている⁽²⁾。

一方、耐熱性が 150 °C 以上の高分子はエンジニアリングプラスチックと呼ばれ⁽³⁾、金属の代替材料として幅広い分野で利用されている。当研究室ではこれまでに、フェノール樹脂の中でも高分子量体となりやすい novolac の合成手法に着目し、芳香環部位の基質として自由回転が可能で柔軟なエーテル結合や、長鎖メチレン部位の両末端に 2,6-dimethylphenol を導入したフェノール誘導体を用い、耐熱性や機械的強度だけでなく、加工性にも優れた新規フェノール樹脂誘導体を合成し、あらたなエンジニアリングプラスチックとしての利用を試みてきた。先行研究において、エーテル結合を多数有するフェノール誘導体と paraformaldehyde との付加縮合をおこなったところ、直鎖状フェノール樹脂誘導体の主鎖にみられるフェニレン-メチレン構造だけでなく、2つのベンゼン環と2つのメチレン部位からなる六員環構造も形成されている可能性が示唆された⁽⁴⁾。このような六員環構造が形成されることで、従来のフェノール樹脂にはみられない、熱的・機械的特性および特異的な機能の発現が期待できる。

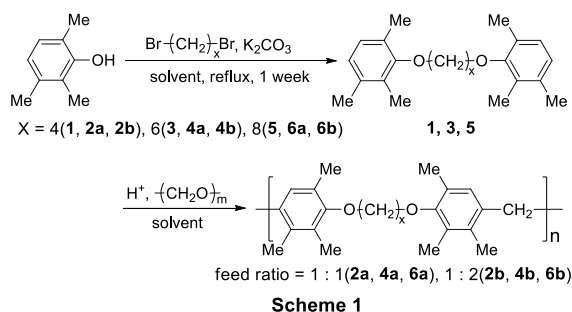
本研究では、意図的な六員環構造の形成ならびにさまざまなフェノール誘導体を用いることにより、従来のフェノール樹脂では見られない性質や構造を有した新規フェノール樹脂誘導体の合成を目的とする。先行研究で用いたフェノール誘導体の *m*-位に methyl 基を1つ導入した 2,3,6-trimethylphenol を用いてフェノール誘導体を合成したのち、酸触媒存在下で paraformaldehyde との付加縮合を行う。芳香環上の反応点を制御することで、分岐構造の形成を抑制しつつ、六員環構造の形成ならびに高分

子鎖間の架橋を伴わないフェノール樹脂誘導体の形成が促進できると考えられる。また、重合反応における反応時間や溶媒などさまざまな条件を検討し、その重合挙動ならびに反応機構の解明を目指す。さらに、六員環構造のモデル化合物の合成を行うことにより、得られた高分子主鎖構造の精密な解析を試みる。

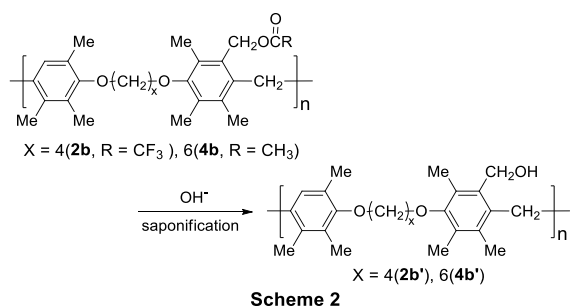
2. 実験

反応溶媒として acetone を用い、K₂CO₃ 存在下で、1,4-dibromobutane と 2,3,6-trimethylphenol との Williamson ether 合成を行い、生成物 **1** を得た(Scheme 1)。また、基質を合成する際に用いた 1,4-dibromobutane を 1,6-dibromohexane または 1,8-dibromooctane に変更し、同様の操作を行うことで、フェノール誘導体に含まれるメチレン炭素が 6 つの生成物 **3**、メチレン炭素が 8 つの生成物 **5** をそれぞれ得た。**1**, **3**, **5** の構造は、FT-IR 測定および ¹H NMR 測定で確認した。

1, **3** または **5** と paraformaldehyde を 1 : 1, 1 : 2 のモル比で仕込み、付加縮合を酸触媒存在下で行った。反応後、反応溶液を methanol に投入することで、生成物 **2a**, **2b**, **4a**, **4b**, **6a**, **6b** を得た(Scheme 1)。生成物の構造は、FT-IR 測定および ¹H NMR 測定で確認し、さらに GPC 測定 (eluent: tetrahydrofuran, polystyrene standards) を行い、分子量と分散を評価した。また、TG 測定、DSC 測定および融点測定を行い、熱的特性について評価した。



また、**2b**, **4b** においては、THF 溶液中、塩基性条件下で分子内に含まれるエステルの加水分解を行った。反応後、反応溶液を水に投入・乾燥させることで、生成物 **2b'**, **4b'** を得た(Scheme 2)。**2b'**, **4b'** の構造は、FT-IR 測定で確認した。



3. 結果および考察

1, 3, 5 はいずれも白色粉末として、それぞれ収率 45%, 89%, 78% で得られた。**1** と比較して **3, 5** の収率が増加しているのは、メチレン鎖数が増加することで芳香環同士の立体障害が減少したためであると考えられる。

2a, 2b, 4a, 4b, 6a, 6b はいずれも白色粉末として、それぞれ収率 91%, 81%, 92%, 58%, 87%, 69% で得られた。FT-IR および ^1H NMR 測定より、**2a, 4a, 6a** が直鎖状生成物であることを、**2b, 4b, 6b** が付加縮合における中間体に含まれるメチロール基と酸触媒である trifluoroacetic acid または溶媒として用いた acetic acid が反応して形成したエステル構造を有していることを確認した。以上の結果より、フェノール誘導体と paraformaldehyde の仕込み比を変えることで生成物の構造を制御できることがわかった。さらに、各基質を用いた際にメチレン鎖を伸長することで、分子量が増加する傾向がみられた。

2a, 2b, 4a, 4b, 6a, 6b の TG, DSC および融点測定の結果を Table 1 に示す。TG 測定結果より、直鎖状構造を有する **2a, 4a, 6a** の 10% 重量損失温度 (T_{d10}) はほとんど差がみられなかった。 T_{d10} はマクロブラウン運動、つまり分子全体の硬さに起因するため、主鎖骨格である剛直なフェニレン-メチレン構造が大きく影響したためだと考えられる。一方、エステル構造を有する **2b, 4b, 6b** の T_{d10} は直鎖状構造を有する生成物と比較して総じて低い値を示した。これは、ポリマー構造に含まれるエステル結合が熱により切断され、生成物の重量が減少したためであると考えられる。

ガラス転移温度 (T_g) は、セグメントのミクロブラウン運動のしやすさに大きく影響するため、フェノール樹脂誘導体において柔軟な部位の導入により、低くなることが報告されている⁽⁵⁾。従って、柔軟部位であるメチレン鎖数が多いほど T_g が低い値を示したと考えられる。また、 T_g の値はエステル結合の有無による影響はほとんどなかった。これは、先述のエステル結合の切断が T_g の温度領域である 90 °C 付近では起こりにくいためだと考えられ、その結果、直鎖状生成物とエステル構造を有する生成物が同様の熱的挙動を示したと考えられる。

融点 (T_m) はマクロブラウン運動が起こりやすいほど低くなることが報告されており⁽⁵⁾、メ

チレン鎖数が多い **4a** および **6a** と比較して **2a** は高い値を示した。一方、エステル構造を有する生成物の T_m において、**2b** は直鎖状構造の生成物と比較して小さい値であったが、**4b, 6b** においては差がなかった。これは、直鎖状生成物とエステル構造を有する生成物の間における重量平均分子量 (M_w) の差が大きく起因していると考えられる。また、 M_w の値が大きい生成物 (**2a, 4b, 6a**) の方が総じて T_m が高くなっており、特に **2a, 2b** 間では、 M_w が一桁異なることから T_m の値も大きく異なっている。しかし、**4a, 4b** および **6a, 6b** 間ではあまり差がないことから、 M_w の大小は T_m の値に依存するが、その寄与はあまり大きくないことが考えられる。

以上の結果より、溶解性に優れたフェノール樹脂誘導体を得られ、メチレン鎖を伸長することで、分子量の増加およびフェノール樹脂由来の耐熱性を保持しつつ熱的特性が変化することがわかった。しかし、エステル結合が主鎖構造に含有されることで、直鎖状生成物と比較して、耐熱性の低下がみられた。

Table 1. Characterization of **2a, 2b, 4a, 4b, 6a** and **6b**

sample	M_n	M_w	PDI	T_{d10} *1 [°C]	T_g *2 [°C]	T_m *3 [°C]
2a	6000	112000	19.0	369	86	166
2b	6100	13000	2.1	341	87	119
4a	5400	12000	1.7	372	60	97
4b	8200	20300	2.5	355	57	100
6a	4900	8900	1.8	359	30	68
6b	4600	8600	1.9	358	28	66

*1: The temperature at 10% loss in weight.

*2: The glass transition temperature.

*3: The melting point temperature at central value.

2b', 4b' はいずれも薄黄色固体として、収率 63% で得られた。FT-IR 測定より、1720 cm^{-1} 付近のエステルカルボニル由来のピークの消失および 3500 cm^{-1} 付近に水酸基由来の幅広いピークがみられたことより、**2b, 4b** の加水分解が完全に進行していることを確認した。水酸基の導入により、多様な高分子反応への応用ができると考えられる。

参考文献

- (1) Knop, A.; Pilato, L. A. "Phenolic Resins" Springer-Verlag, Berlin, **1985**.
- (2) Crespy, D. et al., *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, 47, 3322.
- (3) 高分子学会: 「エンジニアリングプラスチック」, 共立出版株式会社, **1988**.
- (4) 石塚啓登, 神戸高専卒業研究論文, **2017**.
- (5) 青木素大, 神戸高専卒業研究論文, **2016**.

お問い合わせ先

氏名: 根本忠将

E-mail: nemoto@kobe-kosen.ac.jp

柔軟なフェノール樹脂を用いた

有機-無機ポリマーハイブリッドの合成

(神戸高専専攻科応用化学専攻¹、神戸高専応用化学科²)

○菊川 剣¹・根本 忠将²

キーワード：有機-無機ポリマーハイブリッド、ゾル-ゲル反応、フェノール樹脂

1. 緒言

有機-無機ポリマーハイブリッドとは、有機ポリマーとシリカなどの無機成分が分子レベルで混ざり合った複合材料であり、複合化を制御することにより、耐熱性や耐衝撃性などの材料特性が飛躍的に向上することが見出されている⁽¹⁾。このことから有機-無機ポリマーハイブリッドは、さまざまな材料への応用が期待されている。

本研究では、溶融法に比べて比較的温和な条件で無機材料を作製することができるゾル-ゲル法を用いて、シリカマトリックスを調製する。ゾル-ゲル法とはアルコキシシランの加水分解、それに続く重縮合によってシリカゲルマトリックスを得る手法であり、このゾル-ゲル反応系中に、有機ポリマーを共存させることで複合化を行い、有機-無機ポリマーハイブリッドの作製を目指す。無機成分として高い透明性を持つシリカと柔軟なフェノール樹脂誘導体との複合化を行うことで柔軟性や耐熱性を兼ね備えた、透明かつ薄膜状の有機-無機ポリマーハイブリッドの形成を試みる。

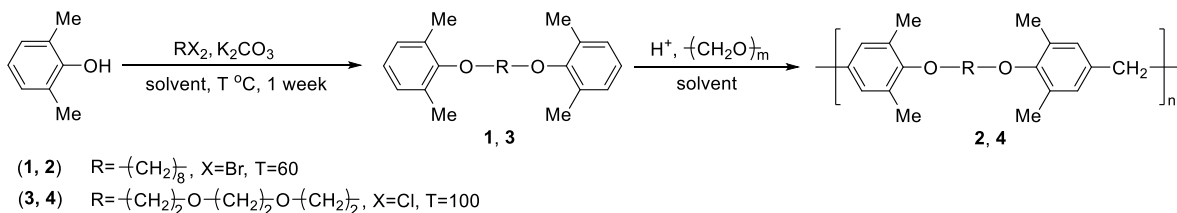
有機-無機ポリマーハイブリッドの形成には、有機・無機分子間での共有結合や水素結合、 π - π 相互作用などの相互作用が必要であり、そのための分子設計が求められる。そこで当研究室では、無機成分として phenyl 基を有する phenyltrimethoxysilane(PhTMOs)と、有機ポリマーとしてフェノール樹脂誘導体を用いることで、無機マトリックスと有機ポリマー間で π - π 相互作用などの分子間相互作用を介して、均一で透明な有機-無機ポリマーハイブリッドの形成が可能であると考えた。先行研究では、2 つのフェノール性水酸基を有することから高い反応性を示す bisphenol A からなるフェノール樹脂誘導体に注目した。しかし bisphenol A を母体とするポリマーの柔軟性が低く、凝集しやすかったためクラッ

キングの原因となっていた⁽²⁾。そこで、長鎖メチレンの両末端に 2,6-dimethylphenol を導入した、自由回転が可能なエーテル結合を有する、柔軟性に富んだ基質からなるフェノール樹脂誘導体を用いることで、クラッキングの形成が抑制された表面が均一で滑らかな有機-無機ポリマーハイブリッドの形成を試みる。

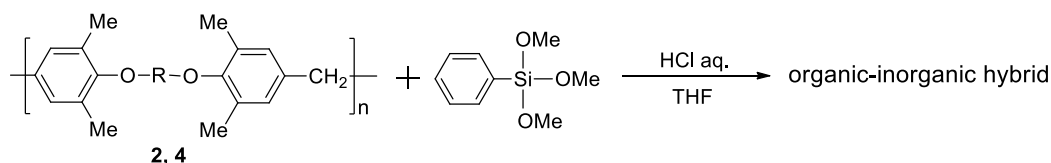
2. 実験

1,8-Dibromooctane と 2,6-dimethylphenol との Williamson ether 合成により得られた生成物 **1** に対して、1.8 当量の paraformaldehyde と acetic acid を加え、氷冷下で conc. H_2SO_4 をゆつくり滴下後、60 °C で 18 時間攪拌を行った。攪拌後、粘性のある不溶部が見られたため、chloroform を加え溶解した後、methanol に投入することで生成物 **2** を得た(Scheme 1)。さらに acetonitrile を溶媒とし、1,2-bis-(2-chloroethoxy)ethane と 2,6-dimethylphenol との Williamson ether 合成により生成物 **3** を得た。**3** と paraformaldehyde との付加縮合を、chloroform / acetic acid 混合溶媒中で、**2** と同様の反応条件で行い生成物 **4** を得た(Scheme 1)。

得られた **2** を tetrahydrofuran(THF)に溶かし、PhTMOs を加えて攪拌した。その後、酸触媒として HCl aq. を加えて攪拌することで加水分解・重縮合反応を行い(Scheme 2)、反応溶液をプラスチック容器に入れ、実験室内あるいは青色シリカゲルを入れたデシケーター内で静置した。その後、60 °C の乾燥機内で 3 日間加熱し薄膜の形成を試みた。なお、複合化反応においては、各成分の仕込み比や反応条件の検討を行った。得られた生成物に対して、FT-IR 測定により含有成分を確認し、さらに走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて表面解析を行うことで、有機-無機ポリマーハイブリッドの形成の有無を確認した。くわ



Scheme 1



Scheme 2

えて、窒素雰囲気下で熱重量(TG)測定を行い、10%重量損失温度(T_{d10})を測定することで耐熱性の評価を行った。

4 に対しても、同様の操作を行うことで、構造の柔軟性や相互作用の違いによる有機-無機ポリマーハイブリッドの形成への影響について検討を行った。

3. 結果・考察

1 は、白色粉末として定量的に得られ、2 は白色粉末として収率 81%で得られた。3 は、黄色液体として定量的に得られ、4 は白色粉末として収率 51%で得られた。FT-IR 測定および ^1H NMR 測定により 1-4 の構造を確認した。 ^1H NMR 測定より生成物 1-3 については、各プロトン由来のピーク積分比が目的物と一致したことから、その構造を確認した。しかし生成物 4 においては、芳香環由来のプロトンピーク(H^a)と全メチレン由来のピーク(H^b)の積分比が、 $\text{H}^a : \text{H}^b = 2 : 14$ であり、芳香環プロトン由来のピーク積分比が小さくなった。このことから、当初予想していた、芳香環がメチレンで繋がった直鎖構造だけでなく、 m -位での分岐構造や環構造を形成していることが示唆された⁽³⁾。

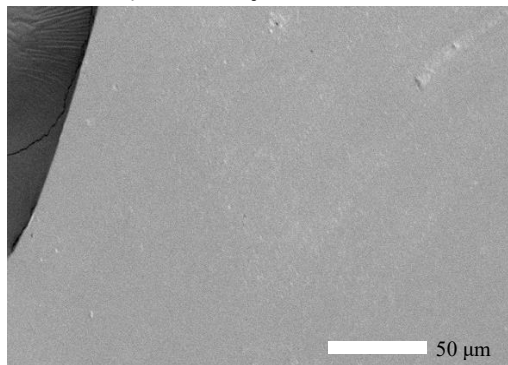


Figure 1. The image of the organic-inorganic hybrid based on 2 and PhTMOS.

生成物 2 と PhTMOS のゾル-ゲル法を介した複合化では、酸触媒として 0.01 M HCl aq.を用いた場合、PhTMOS の成分が 20wt%までの仕込み比においては黄色透明な固体が得られ、それより高い仕込み比では、不透明な黄色固体が得られた。得られた黄色透明な固体は、FT-IR 測定の結果から各成分由来のピークが見られ、さらに SEM による表面解析から、均一で滑らかな表面が見られたため、各成分が均一に分散していることから有機-無機ポリマーハイブリッドの形成を確認した(Figure 1)。これは、2 とシリカに結合したベンゼン環同士の π - π 相互作用やエーテ

ル部位とシリカマトリックス末端の水酸基との水素結合によって、有機ポリマーと無機マトリックスが分子レベルで均一に混ざり合ったためだと考えられる。

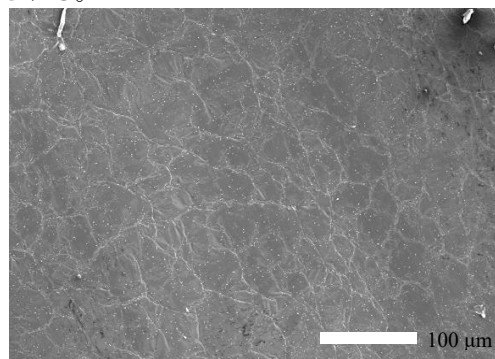


Figure 2. The image of the organic-inorganic hybrid based on 4 and PhTMOS.

4 と PhTMOS のゾル-ゲル法を介した複合化では、3 において透明な固体が得られたものと同様の操作を、PhTMOS 成分の仕込み比が 10wt%および 20wt%で行ったが、不透明な黄色固体が得られた。得られた不透明な黄色固体の FT-IR 測定から各成分の由来のピークが見られたものの、SEM による表面解析から無数のクラックが見られ、各成分が相分離していることが確認された(Figure 2)。4 は、 ^1H NMR 測定から直鎖構造だけではなく、分岐構造や六員環構造を形成していることが示唆されており、予想した主鎖構造よりも強固な構造をとることや、エーテル結合を複数持つことで高分子鎖が絡まりやすいと考えられる。そのため、柔軟性に乏しく有機ポリマー同士で凝集してしまうだけでなく、入り組んだ複雑な構造を形成し、無機成分がその内部へ分散しづらく、相分離が起こったと考えられる。以上の結果から、有機ポリマーの構造の柔軟性は、複合化における無機成分の分散性に影響を与えることが示唆された。

なお、各複合体の耐熱性の評価についてもあわせて報告する。

参考文献

- (1) Chujo, Y.; Saegusa, T. *Adv. Polym. Sci.* **1992**, *100*, 11.
- (2) 田中大喜, 神戸高専特別研究論文, **2017**.
- (3) 石塚啓登, 神戸高専卒業論文, **2017**.

お問い合わせ先

氏名：根本 忠将

E-mail：nemoto@kobe-kosen.ac.jp

フェノール誘導体を基盤とする分岐高分子の創製

(神戸高専専攻科応用化学専攻¹、神戸高専応用化学科²)

○中野萌生¹・根本忠将²

キーワード：分岐高分子、フェノール樹脂、付加縮合、柔軟な側鎖、熱的特性

1. 緒言

Phenol と formaldehyde との付加縮合によって合成されるフェノール樹脂は、最初に工業化・商品化された人工プラスチックであり、現在でも幅広く利用されている⁽¹⁾。このようなフェノール樹脂は剛直なフェニレン-メチレン構造を有し、機械的特性、耐水性、難燃性、電気絶縁性などに優れているが、分子量が 1000 を超えると水酸基の数が増加することにより種々有機溶媒に対して不溶になり、その剛直さゆえに柔軟性が低く、加工性に乏しいといった欠点が挙げられる⁽¹⁾⁻⁽³⁾。

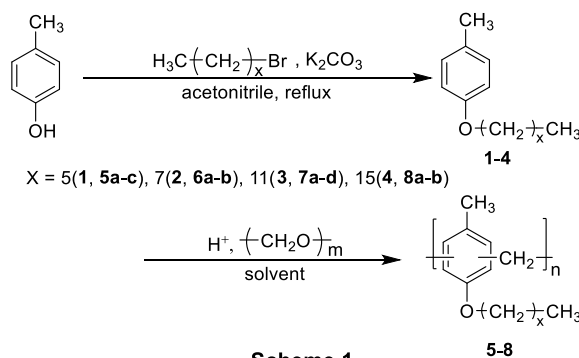
一方、分岐高分子は、枝分かれ構造をもつことから、同程度の分子量の直鎖状高分子に比べ、溶液粘度、熔融粘度および結晶性が低いという特徴を有している。工業的に活用されているポリエチレンも、その分岐構造の違いにより物性が大きく変化することが知られている⁽⁴⁾。また、分岐高分子は末端基の数が多いため、末端基の変換や官能基の導入により、主鎖の機能とあわせたさまざまな機能を発現することが期待できる。

当研究室ではこれまでに、加工性や耐熱性に優れたフェノール樹脂誘導体について研究を行っており、直鎖状の主鎖構造を有することで種々有機溶媒に可溶な材料となることを報告している⁽⁵⁾。これらの直鎖状高分子とは異なり、分子構造などの分子設計を行うことにより、従来のフェノール樹脂の特徴にくわえて、これまでにない高機能、または多機能な特性を有する材料としての応用が期待されている。

本研究では、主鎖にフェニレン-メチレン構造を有し、側鎖に数個から十数個のメチレン鎖およびポリエーテルを持つ、ブラシ型ポリマーと呼ばれる分岐高分子に着目した。長鎖アルキルを側鎖に有するフェノール誘導体を合成したのち、酸触媒存在下で paraformaldehyde との付加縮合を行い、ブラシ型ポリマーの合成を試みる。また、柔軟な部位である側鎖のアルキル基の炭素数を制御することにより、熱的・機械的特性にどのような影響を与えるのか検討する。さらに、側鎖が片側だけに配列した、くし型ポリマーを合成することを目的に、側鎖に親水性を示す poly(ethylene glycol) (PEG) を有するフェノール誘導体を合成し、界面重合によって分子構造の制御を試みる。

2. 実験

反応溶媒として acetonitrile を使い、K₂CO₃ 存在下で、1-bromohexane と *p*-cresol との Williamson ether 合成を行い、炭素数が 6 個の長鎖アルキルを有する生成物 **1** を得た(Scheme 1)。また、反応原料を 1-bromohexane から 1-bromooctane, 1-bromododecane および 1-bromohexadecane に変更し、同様の操作を行うことで、側鎖の炭素数が 8, 12, 16 個の生成物 **2**, **3**, **4** をそれぞれ得た。**1**, **2**, **3**, **4** の構造は、FT-IR および ¹H NMR 測定で確認した。



1, **2**, **3** または **4** と paraformaldehyde との付加縮合を Table 1 に示す条件で反応を行い、生成物 **5a-c**, **6a-b**, **7a-d** および **8a-b** を得た(Scheme 1)。得られた生成物の構造は FT-IR および ¹H NMR 測定で確認し、分子量の評価は GPC 測定 (eluent: tetrahydrofuran, polystyrene standards) によって行った。さらに、すべての生成物の TG 測定を行い、**5a**, **7c**, **8a** においては DSC 測定も用いてそれぞれの熱的特性の評価を行った。

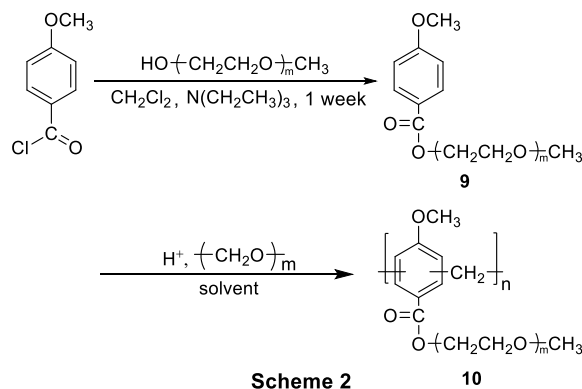


Table 1. Addition-condensation of **1**, **2**, **3** and **4** with paraformaldehyde*1

run	feed ratio*2	solvent*3	time	yield [%]	M_n *4	M_w *5	PDI*6	T_{d10} *7 [°C]	product
1	1:1	5:0	2 days	80	565000	949000	1.7	372	5a
2	1:1	5:2	2 days	66	12000	364000	30	369	5b
3	1:1	5:5	2 days	36	4100	13000	3.2	356	5c
4	1:1	5:0	2 days	89	5800	7500	1.3	370	6a
5	1:1	5:2	2 days	89	4300	7500	1.7	369	6b
6	1:1	5:0	2 days	29	4200	5500	1.3	368	7a
7	1:1	5:4	2 days	55	10000	19000	1.9	369	7b
8	1:1	5:5	2 days	56	11000	27000	2.5	364	7c
9	1:1	5:8	2 days	73	4300	6000	1.4	362	7d
10	1:3	5:10	1 day	29	5300	6900	1.3	365	8a
11	1:4	5:10	2 days	48	8000	14000	1.8	331	8b

*1. The reaction temperature : r.t. *2. **1**, **2**, **3** or **4** : paraformaldehyde. *3. TFA [mL] : CHCl₃ [mL]. *4. The number-average molecular weight.

*5. The weight-average molecular weight. *6. The polydispersity index. *7. The temperature at 10% loss in weight.

アルゴン雰囲気下、dichloromethane を反応溶媒として用い、triethylamine 存在下で、4-methoxybenzoyl chloride と poly(ethylene glycol) monomethyl ether とのエステル化反応を行った。反応後、brine で分液操作を行い、抽出した有機層を MgSO₄ で脱水し、濃縮した溶液を用いてシリカカラムクロマトグラフィー (eluent: *n*-hexane:chloroform = 2:1) による精製操作を行い、生成物 **9** を得た (Scheme 2)。9 の構造は FT-IR および ¹H NMR 測定で確認した。

9 (1.0 mmol, 0.40 g) と paraformaldehyde (1.0 mmol, 0.030 g) の付加縮合を酸触媒として trifluoroacetic acid (TFA) を用いて、水と chloroform がそれぞれ 5 mL ずつの混合溶媒で行い、生成物 **10** を得た (Scheme 2)。10 の構造は FT-IR および ¹H NMR 測定で確認した。また、得られた生成物について GPC 測定を行い、分子量を評価した。

3. 結果および考察

1 は白色粉末として、**2**, **3**, **4** は無色透明液体として、それぞれ収率 88%, 80%, 91%, 60% で得られた。FT-IR および ¹H NMR 測定で目的の化合物であることを確認した。

1, **2**, **3** もしくは **4** と paraformaldehyde との重合結果を Table 1 に示す。GPC 測定により分子量の評価を行ったところ、側鎖のメチレン鎖が伸長するに伴い、分子量が低下することがわかった。これは、側鎖のメチレン鎖の立体障害により、芳香環上の重合反応が阻害され、その影響が側鎖のメチレン鎖が長いほど大きくなったためだと考えられる。**5c** および **7d** の分子量が低くなったのは、chloroform を過剰に加えたため、反応溶媒中でモノマー同士が出会う確率が低くなり、付加縮合が進行しにくかったためだと考えられる。一方で、chloroform を加えなかった **7a** において分子量が低下した理由は、付加縮合により生成したポリマーの TFA に対する溶解性が低く、不溶化・析出し、高分子鎖が成長しにくかったためだと考えられる。従って、良溶媒である chloroform を加えた **7b** および **7c** においては、生成したポリマーが溶媒に溶解し、高分子鎖が成長しやすくなったた

めに収率および分子量の増大につながったと考えられる。また、10%重量損失温度 (T_{d10}) は、分子量および主鎖の剛直なフェニレン-メチレン構造に起因し、側鎖の長さに関係なく、従来のフェノール樹脂の耐熱性を保持していることが分かった。一方でガラス転移温度 (T_g) は **5a** では 46 °C、**7c** では -25 °C、**8a** については -100 °C までの測定範囲内で T_g が確認できなかった。また融点 (T_m) においても同様の傾向が見られ、側鎖のメチレン鎖の伸長に伴って低くなる、もしくは確認できなかった。これは、 T_g および T_m は高分子主鎖に柔軟部位を導入することで、低くなることが報告されており⁶⁾、側鎖に柔軟部位を導入した場合においても、メチレン鎖長に比例して T_g , T_m が低下したと考えられ、特に T_g が低下したのは側鎖が可塑剤として作用した可能性がある。なお、**6a** の熱的特性の評価についても合わせて報告する。

9 は無色透明液体として収率 18% で得られ、FT-IR および ¹H NMR 測定で目的の化合物であることを確認した。**10** は無色透明液体として得られた。¹H NMR 測定より **9** とほぼ同じピークが見られたことと、GPC 測定より原料基質と同じ溶出曲線であったことから **10** は未反応の基質であり、溶媒量の調整や基質の仕込み比などの重合条件の検討が必要であると考えられる。

参考文献

- (1) 北野博巳編著 他 : 「高分子の化学」, 三共出版, 2008.
- (2) Crespy, D.; Bozonnet, M.; Meier, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, 47, 3322-3328.
- (3) Konishi, G. *J. Syn. Org. Chem. Jpn.* **2008**, 66, 705-713.
- (4) 中條善樹, 中 建介 : 「高分子化学合成編, 丸善株式会社」, 2015.
- (5) 青木素大, 神戸高専卒業研究論文, 2016.

お問い合わせ先

氏名 : 根本忠将

E-mail : nemoto@kobe-kosen.ac.jp

有機電解反応における

リグニンの効率的分解反応の開発

(米子高専専攻科物質工学専攻¹、米子高専物質工学科²、長岡技術科学大学³)

○山田知宏¹・石原萌²・前川博史³・梶間由幸²

キーワード：バイオリファイナリー、リグニン、有機電解反応

1. 緒言

豊かな生活を支える化石燃料はその大量消費により環境汚染、エネルギー問題を引き起こしている。現代社会は、石油資源からの工業製品の製造を行う「オイルリファイナリー」から再生可能なバイオマス資源によるバイオ燃料生産、工業製品製造を行う「バイオリファイナリー」への移行が求められる¹⁾。木材を構成するセルロース、ヘミセルロース、リグニンは木質バイオマスと呼ばれ、バイオリファイナリー構築への資源として注目されている。

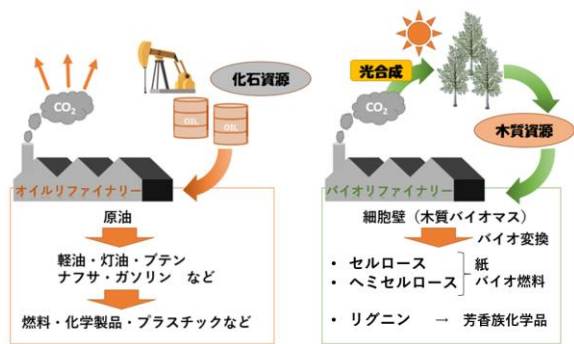


図1 オイルリファイナリー（左）とバイオリファイナリー（右）

しかしながらリグニンの難分解性で複雑な構造のために、これらの有機性資源の有効利用のためには効率的なリグニン分解法の開発が必要である。複雑な分子であるリグニンは β -[O]-4の特徴的な結合を有している。本田らはイオン液体と内部加熱を組み合わせたリグニン分解法を報告した²⁾。しかしながらイオン

液体は高価であるため、コスト面で産業への利用は適さない。本研究では β -[O]-4結合を有する二量体化合物をリグニンモデルとして使用し、従来法を凌駕したリグニン分解法の開発として有機電解法のリグニン応用を検討した。

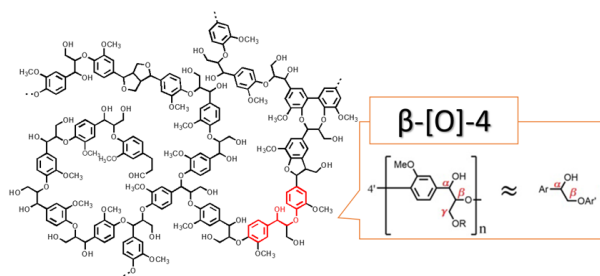
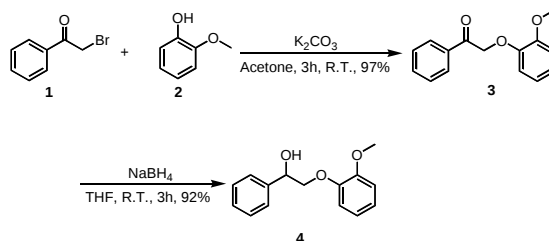


図2 リグニン分子と β -[O]-4

2. 実験

β -[O]-4結合を有するリグニンモデル化合物として2-(2-methoxyphenyl)oxy-1-phenetanolを用いた。この化合物はNicholsらによる報告に基づく方法により合成を行った。³⁾

2-ブromoアセトフェノン **1** から2-(2-methoxyphenyl)oxy-acetophenone **2** を合成し、水素化ホウ素ナトリウムで還元することで目的物 **4** を得た。(スキーム 1)



スキーム1 2-(2-methoxyphenyl)oxy-1-phenetanolの合成

有機電解装置を図 3 に示す。有機電解装置は電解槽（セル）と電極、温度計、脱気管、直流電源で構成される。

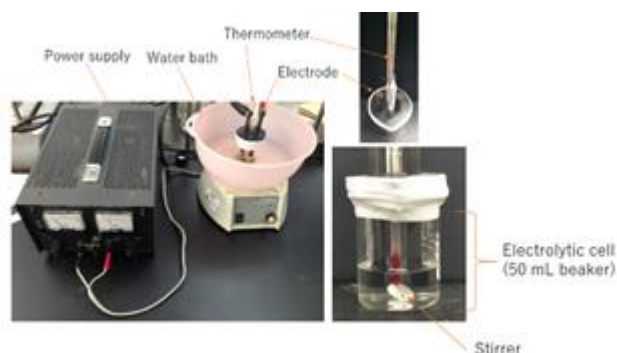


図 3 有機電解装置

電解槽にリグニンモデル化合物 0.2 g を入れ、5%メタノール-アセトニトリル溶液 30 mL に溶解した。炭素電極で 0.2 A、2.5 時間の定電流電解を行い、反応後は水 150 mL を加えて、酢酸エチルで抽出した。飽和食塩水で洗浄後、硫酸ナトリウムで脱水後、溶媒を減圧留去した。得られた分解物はシリカゲルカラムクロマトグラフィーで分離精製した。展開溶媒は酢酸エチル/ヘキサン=1:2 に酢酸 1%を添加した溶液を用いた。フラクションごとに濃縮し、フラクション 1 からフラクション 6 を得た。

3. 結果と考察

有機電解反応を開始すると、電解槽内の溶液は無色透明から茶褐色へと変化した。このことから分解が進行していると考えられる。得られた分解物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで分離したときのフラクション 1 からフラクション 6 の収量を表 1 に示す。フラクション 3 とフラクション 6 の収量が多い。各フラクションの構造解析を行うためにパスツールピペットによるシリカゲルカラムクロマトグラフィーによって精製を行った。精製したフラクションを構造解析したところフラクション 6 が 1-phenylethane-1,2-diol であることが明

らかになった。

表 1 電解物の分離精製結果

	1	2	3	4	5	6
R_f	0.69	0.53	0.38	0.31	0.23	0.12
収量 (mg)	2.1	6.2	26.0	4.3	6.2	17.3

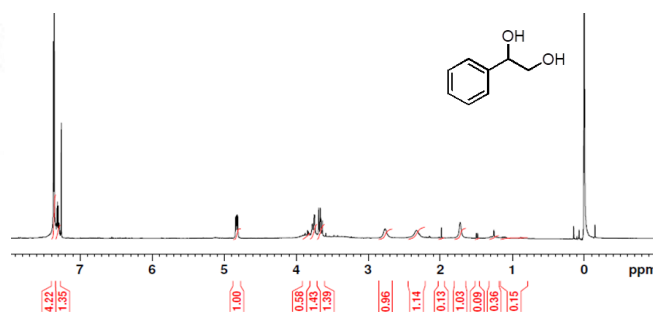


図 4 フラクション 6 の ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz)

残りのフラクション 1 からフラクション 5 については当日のポスターにて報告する。

2-(2-methoxyphenyl)oxy-1-phenetanol の電解反応によって 1-phenylethane-1,2-diol が得られたことから、有機電解反応のリグニン分解応用への可能性が示唆された。有機電解反応は室温で反応が進行し、高価で有害な触媒を必要としないため、イオン液体内部加熱法の高コストの課題を克服でき、環境負荷も小さい。したがって有機電解法がリグニン分解に適用できれば大変意義がある。

参考文献

- 1) 飛松裕基, 生存圏研究, 13, 10-18, 2017.
- 2) 櫻間由幸, 本田望実, 近藤直弥, 日本高専学会誌 (Journal of JACT), 第 18 巻, 第 4 号, 51-54, 2013.
- 3) Nichols, J.M.; Bishop, L.M.; Bergman, R.G.; Ellman, J.A. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 12554-12555.

お問い合わせ先
氏名：櫻間由幸
E-mail：uruma@yonago-k.ac.jp

廃基板加熱時に発生する有機化合物と経路の推定

(仙台高専専攻科生産システム工学専攻¹、仙台高専総合工学科²)

○山田悠人¹・葛原俊介²

キーワード：金属回収、WEEE、臭素化合物、有機化合物、Au

1. 緒言

廃電気・電子機器(WEEE)中のプリント回路基板(PCB)は鉱石よりも高い資源価値を有するため、リサイクルが積極的に行われている。その一方で、基板中には基材としてフェノール樹脂やエポキシ樹脂、難燃剤としてテトラビスフェノール A(TBBPA)などの様々な部品が使用されている。これらを熱処理することにより、臭素化ダイオキシン類などの有害な有機化合物が発生することが明らかとなっている。

これまで IC チップ加熱時に発生する有機化合物の定性的な検討を行った¹。実際のリサイクルプロセスを考慮すると、幅広い品目に関するデータが必要不可欠であることが明らかとなった。

本研究では、実装プリント基板の加熱分解挙動の把握を目的として、発生有機化合物の定性・定量的評価を行った。試料として PC メモリを用い、温度・時間・雰囲気ガスをパラメータにして実験を行った。主生成物の定量および半定量分析結果から、有機化合物の発生経路の推定を行った。

2 実験方法

【試料】

PC メモリをカッターミルで粉碎後、粒径 250 μm 以下の粉末を試料として用いた。試料の Cu、C、Br 及び Au 濃度を表 1 に示す。試料 1.25 g を 10~12 MPa で 20 分間プレスして顆粒試料(ϕ :5 mm, h:21 mm)を作製した。

表 1 試料の元素濃度

元素	濃度(wt.%)
Cu	26.4
C	20.3
Br	5.44
Au	0.0524

【TG-DTA 測定】試料重量 10 mg、雰囲気ガス Ar または Ar-O₂(5%)、昇温速度 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で室温から 1000 $^{\circ}\text{C}$ まで加熱を行った。

【加熱試験】図 1 に加熱試験装置概略を示す。電気炉内に石英反応管を設置して、顆粒試料 4 個(5 g)をアルミナポートに乗せて、400、600、800 $^{\circ}\text{C}$ で 40 分間加熱した。Ar もしくは Ar-O₂(5%)を雰囲気ガスとして用い、100 mL/min のガス流速に設定した。加熱時の発生ガスを 3 本の捕集瓶で捕集した。反応管出口から空、ヘ

キサン $\times 2$ 本の順とした。ガスのサンプリング間隔を、(a)0~5 分、(b)5~10 分、(c)10~20 分、(d)20~30 分、(e)30~40 分としてそれぞれを分析の対象とした。また、試験終了後の反応管残留物も同様に分析した。

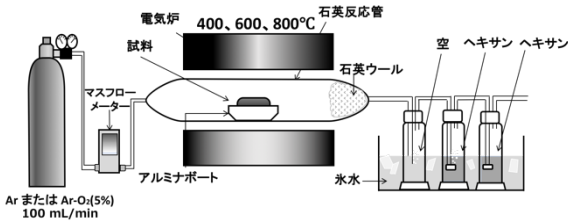


図 1 加熱試験装置概略

【有機化合物の定性分析】捕集瓶および反応管をアセトンで洗浄し、200 mL にメスアップした。その後、GC-MS 分析を通じて化合物の定性を行った。測定条件を表 2 に示す。検出された有機化合物のクロマトグラフの面積値を積算して半定量的な評価を行った。

【フェノールの定量分析】フェノールの定量を GC-FID で行った。測定条件を表 2 に示す。

【加熱残渣の C と Br 濃度】加熱残渣の C および Br 濃度を元素分析装置で測定した。加熱前濃度を基に元素の残留率を算出した。

表 2 GC-MS、GC-FID 測定条件

	GC-MS	GC-FID
キャリアガス	He	N ₂
流速(mL/min)	0.6	1.5
カラム初期温度($^{\circ}\text{C}$)	40	40
保持温度($^{\circ}\text{C}$)	320	320
昇温速度	20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (40-200 $^{\circ}\text{C}$) 8 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (200-320 $^{\circ}\text{C}$)	20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (40-220 $^{\circ}\text{C}$) 8 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (220-300 $^{\circ}\text{C}$)
保持時間(min)	12.5	15

3. 結果と考察

【熱・酸化分解挙動】図 2 に Ar および Ar-O₂ 雰囲気における熱重量測定結果を示す。酸素が共存しても 1000 $^{\circ}\text{C}$ における重量減少率に大きな差異はないが、重量減少挙動が異なる。また、TG 曲線から、分解挙動を比較・検討を行うのに適した温度を 400、600、800 $^{\circ}\text{C}$ と判断した。これらの温度条件で加熱試験を実施することにした。

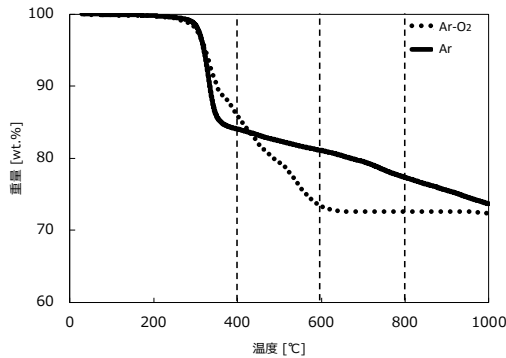


図 2 TG 曲線の比較

【加熱残渣の C および Br 残留率】図 3 に Ar 雰囲気中で 40 分間加熱した試料残渣の C と Br の残留率を示す。加熱温度の上昇に伴い、C と Br とともに残留率が減少しているが、C と Br の両者ともにすべて揮散することはない。C は炭化物、Br の場合は臭化物として試料中に存在していると考えられる。

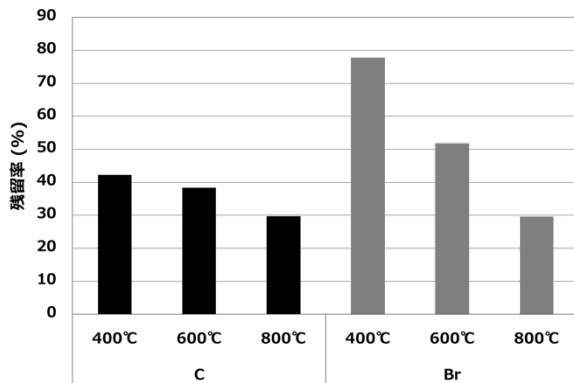


図 3 加熱試料残渣の C と Br 残留率(Ar 雰囲気)

【有機化合物の半定量解析】図 4 に排ガスおよび反応管残留物の GC-MS 分析結果を示す。反応管残留物と排ガスで検出された有機化合物の合算値を同温度で雰囲気ごとに比較すると、Ar 雰囲気での値が大きいものの、オーダーが異なる。

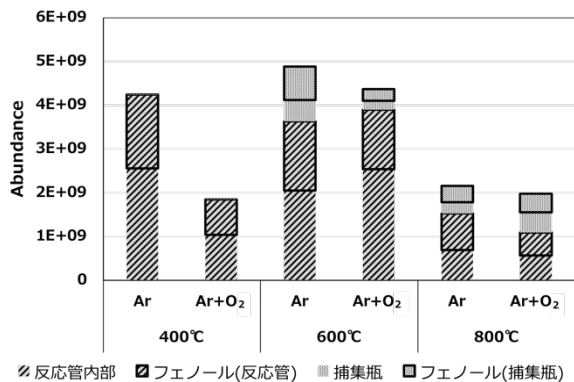


図 4 排ガスおよび反応管残留物の GC-MS 半定量分析結果

るほどの大差がない。有機化合物の発生量に対する酸素共存の影響は小さいものと推察される。有機化合物の発生量を温度別で比較すると、600°C が最も大きい値を示した。次いで 400、800°C という順になった。800°C 付近では高温であるため有機化合物の分解反応が促進されていると考えることができる。また、図 4 中黒枠部はフェノールの占有割合を示しているが、全ての条件において最も発生量が多く、発生した有機化合物の約 50% 程度であった。

【フェノールの定量】図 5 に GC-FID 分析で定量したフェノール量を示す。この場合も 600°C における発生量が一番多く、次いで 400、800°C となり、有機化合物の半定量分析結果(図 4)と同様な傾向を示した。また、酸素共存によりいずれの温度でも、フェノールの発生量が約 30～45% 減少する。

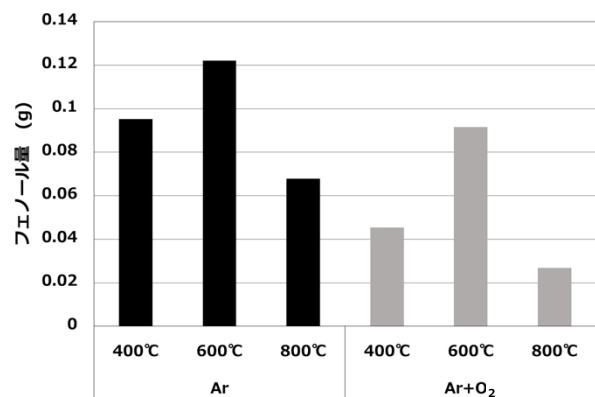


図 5 フェノール定量結果

謝辞

本研究は JSPS 科研費(C)「使用済み小型家電の高度再資源化技術開発のための基礎的研究(16K00664)」及び「物質・デバイス領域共同研究拠点」の共同研究プログラムの助成を受けたものです。ここに謝意を表します。

参考文献

- [1] G. Grause *et al.*, Chemosphere 71, (2008), 872-878.
- [2] 瀬戸川敬, 平成 28 年度仙台高等専門学校卒業論文(2017)

お問い合わせ先

氏名: 葛原俊介

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

ドナー・アクセプター型蛍光色素のレクチン複合体形成と 会合発光特性変化

(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)

○加藤智紀¹・古賀早和子²・石井努²

キーワード：会合誘起発光、ドナー・アクセプター、ベンゾチアジアゾール、レクチン

1. 緒言

先に当研究室では、ドナー性アミン部とアクセプター性ベンゾチアジアゾール部を連結したドナー・アクセプター型蛍光色素が水中で会合誘起発光を発現することを見出している。会合体形成により内部疎水場を構築することで、モノマー状態での極性消光を抑制し、発光強度が向上した結果である¹(Fig. 1)。現在、本会合発光の生体応用として糖質親和性を示すレクチンの蛍光検出を展開している。本研究では、マンノース部位を導入した種々のドナー・アクセプター型蛍光色素 **1-3** を設計し、マンノース特異性を示すレクチン Con A の蛍光検出について検討した。マンノース部位を有しない色素 **4** は、比較対照として用いた (Fig. 1)。

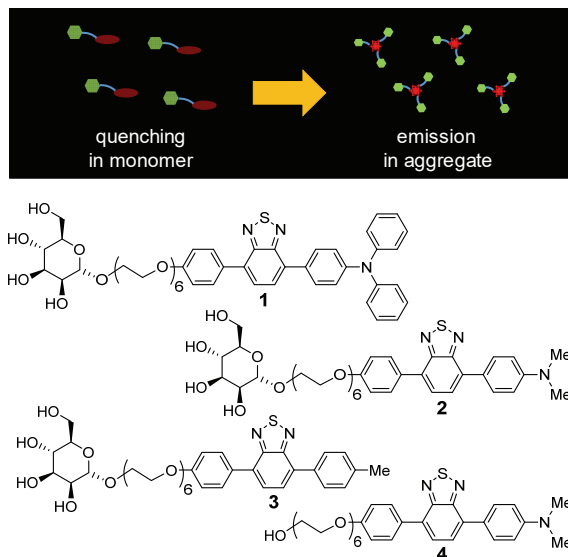


Fig. 1. Aggregation-induced emission and chemical structure of **1**, **2**, **3**, and **4**.

2. 結果及び考察

設計・合成した色素は DMSO/water 系において水組成の向上により、モノマー消光から会合発光への転移を示し、レクチン検出に必要な会合発光特性を有することが判明した。ジメチル体 **2** の会合発光強度は、ジフェニル体 **1** より

りも大きく低下した (Fig. 2)。ジメチルアミノ基が立体的に小さく、会合体内部に十分な疎水場を形成できないため、効果的に極性消光が抑制されていない結果である。

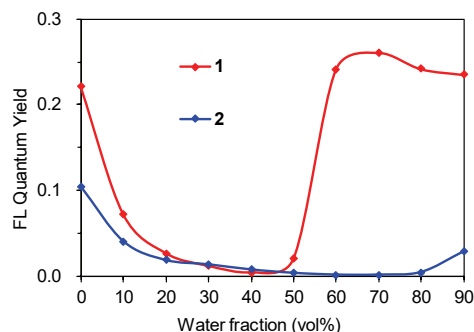


Fig. 2 Plots of the fluorescence quantum yield against the water fraction for **1** and **2** in DMSO/water.

次に、Con A の蛍光検出について検討した。HEPES 緩衝液中でジメチル体 **2** に Con A を添加したところ、蛍光強度の向上が認められ、飽和条件で約 280 倍に向上した (Fig. 3 and Table 1)。本強度向上は、会合体と Con A が特異的結合によって架橋型の複合体を形成し、内部に疎水場を構築することで極性消光を抑制した結果である (Fig. 3)。

立体的に小さなドナーを持つ **2** では、会合体状態での発光強度が低いために、Con A との結合により大きな強度変化に繋がっている。一方、立体的に大きなドナーを持つ **1** では、会合体での発光強度が高いため、強度変化は約 5 倍に留まった (Table 1)。更に、ドナー性アミン部位を有しないメチル体 **3** では、ドナー・アクセプター特性の低下により疎水場構築の影響を受け難いため、強度変化は中程度の約 40 倍であった (Table 1)。

対照体 **4** においても、Con A 添加により強度が向上したが、強度変化は約 11 倍に留まった (Table 1)。マンノース部位を有しないにも関わらず強度が向上した要因として、Con A 内部の疎水性ポケットへの **4** の取込みが挙げられる。

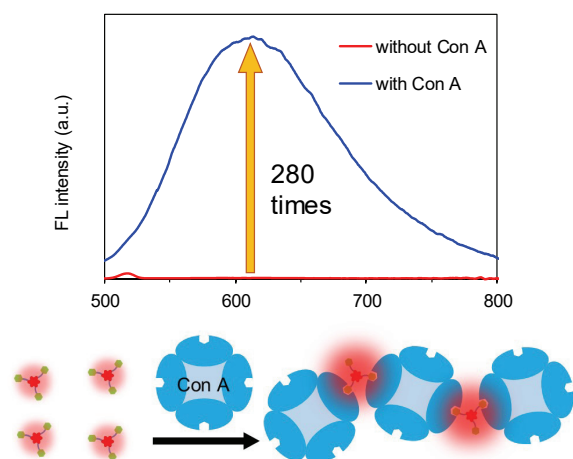


Fig. 3. FL spectra of **2** with and without Con A, and schematic explanation for the complexation of **2** with Con A.

これらの色素について、会合体と Con A とが 1:1 錯体を形成すると仮定して、非線形最小二乗法による結合定数の算出を行った。マンノース部位を有する色素 **1**, **2**, 及び **3** の結合定数はそれぞれ 3.6×10^4 , 2.0×10^4 , 及び $4.0 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ であり、同程度の値を示した。本結果は、Methyl α -D-Mannopyranoside (MeMAN) の $8.2 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$ よりも大きい値となった² (Table 1)。以上の結果より、色素会合体に複数のマンノース部位が存在することで、クラスター効果により会合が促進したと判断できる。

一方、対照体 **4** の結合定数は $3.0 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$ となり、他の色素及び MeMAN と比較して一桁低い値となった (Table 1)。マンノース部位を有しないことで、**4** では特異的結合ではなく、疎水性ポケットへの取り込みにより蛍光強度が向上したことが示唆された。

Table 1. FL intensity change and association constant for the complexation of dyes **1-4** with Con A.

dye	F/F_0	$K (\text{M}^{-1})$
1	5	3.6×10^4
2	280	2.0×10^4
3	40	4.0×10^4
4	11	3.0×10^3
MeMAN ²	-	8.2×10^3

最後に、ジメチル体 **2** と Con A との特異的結合を確認するために、MeMAN との競争的結合を検討した。Con A 10 eq. に対し、MeMAN (0-790 eq.) を添加したところ、蛍光強度の低下が認められた (Fig. 3)。本結果は、MeMAN の添加により、**2** のマンノース部位と Con A との特異的結合が解離したことを示している。一方で、解離後の蛍光強度は Con A 添加前の状態までは戻っていない。対照体 **4** についても、

同様に MeMAN を添加したところ、蛍光強度の大きな変化は認められなかった (Fig. 3)。MeMAN 添加後の **2** の強度が、同条件の **4** のそれと良い一致を示した。つまり、特異的結合の解離により遊離した **2** の会合体が、Con A の疎水性ポケットに取り込まれたと判断できる (Fig. 3)。

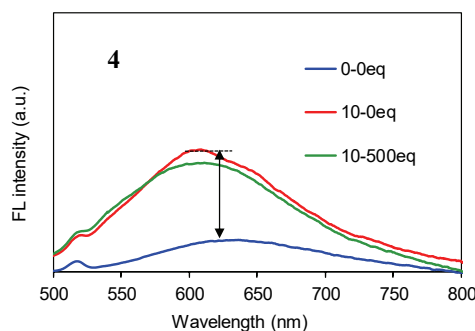
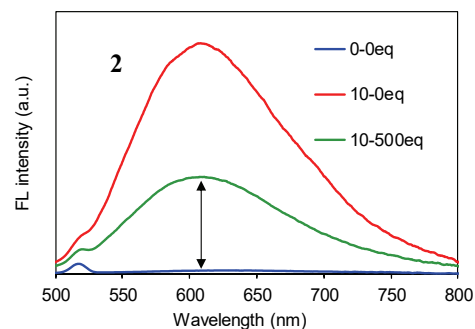


Fig. 3. FL spectra of **2** and **4** in the presence of Con A-MeMAN (0-0, 10-0, and 10-500 eq.), and a schematic explanation for the competitive complexation of dye with Con A and MeMAN.

3. 結言

マンノース部位を導入した会合発光性のドナー・アクセプター型蛍光色素が、Con A と結合することで大きな蛍光強度の向上を示すことが明らかとなった。色素固有の会合発光特性を低下させることで Con A との結合により、大きな強度変化を得ることができ、レクチン蛍光検出の可能性が示された。更に、そのドナー性の強さ及び大きさ、並びに会合体の大きさによって強度変化を制御できることが判明した。

- 1) T. Ishi-i et al., *Org. Biomol. Chem.* **2015**, *13*, 1818.
- 2) A. Makky et al., *Langmuir* **2010**, *26*, 12761.

問い合わせ先

氏名：石井 努

E-mail : ishi-i@kurume-nct.ac.jp

PS-14

紅茶の硬水浸出における凝集発生条件の調査と制御

～日本の水道水で英国紅茶を実現する白い粉～

(久留米高専生物応用化学科)

○諫山 遥・○牛島 悠里愛・○中村 彩華・富岡寛治

キーワード：紅茶・硬水・凝集体・カルシウムイオン・マグネシウムイオン

1. 緒言

世界的なお茶の飲用習慣は、中国福建省の緑茶を起源としている。日本では緑茶を飲む機会が多いが、世界的に見れば1年間に生産される 530 万トンのうち、緑茶 30%に対して 60%が紅茶であり倍の消費量があり人気が高い[<http://www.nittoh-tea.com/enjoy/knowledge/knowledge07.html> 紅茶のマメ知識 (01Sep2019)]。生物応用化学科のグループの自由研究テーマ設定の時に、客員研究員として英国にいた教員より「英国の硬水浸出の紅茶はとてもおいしかった」との雑談を聞き本研究のスタートとなった。さっそく、硬水の Contrex™ を入手して入れた紅茶は、水色は黒く損なわれ凝集が起こり見た目は非常に悪かったが、日頃ティーバックの紅茶に渋みを感じて敬遠し、ペットボトルの午後の紅茶™しか飲むことのない私たちにとって、味はすっきりして飲みやすいことに驚いた。

冷却により紅茶が濁る現象は、「クリームダウン」として知られ、紅茶含有ポリフェノールとカフェインの結合析出である[石井剛志, 東洋食品研究所研究報告書, 29, 183-189 (2013)]。この凝集はクリームダウンと少し違っており、硬水浸出でしばしば観察される表面の膜[<http://brand.lipton.jp/faq/> (01Sep2019)]と同様のポリフェノールと金属イオンとの結合凝集と予想された。苦味の原因となるポリフェノール(タンニンなど)が凝集することにより苦みや渋みが軽減されたと考えられる。この凝集を制御して起こすことができれば、マイルドで飲みやすい英国風の紅茶を作ることが可能となると発想した。

本研究では、硬水の Contrex™ の性状(Ca^{2+} , Mg^{2+} 濃度, pH など)に着目し、純水にカルシウム塩、マグネシウム塩、その他の塩を添加し硬水に調整して、紅茶を浸出し凝集状況や水色を観察していくアプローチをとった。

2. 方法

2.1 紅茶の浸出

紅茶のティーバック(リプトン ピュア&シンプルティーバッグ 100 袋)を用い、300ml のいろいろな種類の水を使って、97℃で約 100rpm で攪拌しながら 5 分間浸出を行い凝集発生の様子を観察

した。

2.2 使用した水と硬度の調整

天然の硬水として市販の Contrex™ (Ca^{2+} : 468mg/L, Mg^{2+} : 74.5mg/L)を用いた。純水製造装置(ADVANTEC GSR-210)で作成した純水に、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウムを加えて硬度を調整した。純水に Ca^{2+} , Mg^{2+} を添加し Contrex と同じ硬度の硬水を Pseudo Contrex と以下呼ぶことにする。

2.3 pH 調整溶液の作成

純水に、0.1M-クエン酸、0.2M- Na_2HPO_4 を加えて、pH=2.24~pH=7.97 緩衝液(McIlvaine buffer)を調整した。McIlvaine buffer と Ca^{2+} , Mg^{2+} を共存させた場合に水酸化物の白濁が析出場合は、1/100×PBS を用いた。また、Contrex を pH 調整して酸側にシフトさせる場合は、0.1M-クエン酸、1N-HCl を添加し、アルカリ側にする場合は、1N-NaOH を添加した。

2.5 粒度分布測定

凝集した紅茶溶液の粒径測定は、上清の浮遊粒径測定には、ゼータ電位・粒径測定システム ELSZ-1000ZS(大塚電子)を用い、沈降した粒径測定は、デジタルマイクロスコープ VHX-900(キーエンス)を用いた。

3. 結果と考察

3.1 凝集の発生状況と凝集体の観察

凝集は、純水で浸出した場合には起こらなかった。

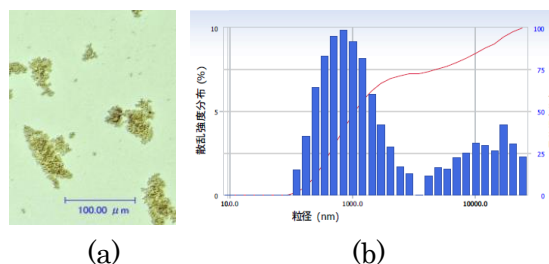


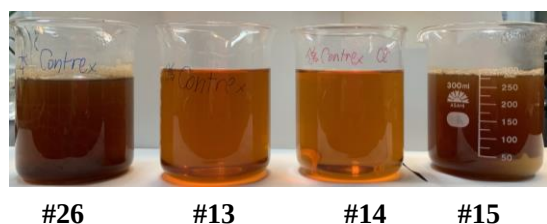
Fig.1 凝集物の粒度分布と顕微鏡観察

たことから、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} の共存が必要であることがわかった。また、カフェインを除去したデカフェタイプのティーバックを用い硬水を使って浸出すると凝集体が観察されることから、今回の凝集体は Ca^{2+} 、 Mg^{2+} とポリフェノールの凝集体であることが強く示唆された。

Fig. 1(a)は、Contrex 浸出(#26)で発生した凝集体を $\times 1000$ でデジタルスコープ観察した結果である。浮遊凝集体はDLSにより粒度分布を測定した(Fig.3(b))。約 $1\mu\text{m}$ の粒子が凝集成長して沈殿していることが明らかとなった。今後、凝集体の組成と形状観察のために SEM 観察が必要である。

3.1 凝集の発生条件の探索

Table 1 に Ca^{2+} 、 Mg^{2+} を純水に加えて硬度を調整した水で紅茶を浸出した場合の凝集発生の結果を示した。 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} を単独に加えた場合(#1～12)は濃度においても凝集は観察されなかった。対イオンを Cl^- 、 SO_4^{2-} のいずれに変えた Pseudo Cobtrex においても凝集は起こらなかった(#13, 14)。この濃度で、 HCO_3^- : 142.1mg/L になるように NaHCO_3 を加えた場合(#15)でのみ凝集が起こった。#13～15 の凝集の様子を Fig.2 に示した。



(#26 と #15 では、凝集沈殿が見られる)

Fig.2 #13～15, Contrex の凝集発生の様子

次に、McIlvaine buffer により $\text{pH}=2.24\sim 7.97$ の溶液(Ca^{2+} 、 Mg^{2+} は共存していない)を調製し、 pH の凝集に与える影響を調査した結果を、Table 2 に示した。いずれの pH においても、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} が共存しない場合には凝集は起こらなかった。

次に、Contrex に 0.1M -クエン酸、 1N -HCl を加えて、 pH を 7.50 から酸性側へシフトした場合の結果を、Table 3 に示した。 pH を下げるにしたがって、水色は黒褐色から黄色となり、 $\text{pH}=4.98$ 以下では、凝集が起こらなくなった。

さらに、 HCO_3^- の凝集効果が、 HCO_3^- の共存効果なのか、 pH をアルカリシフトさせる効果なのかを明確にするために、Pseudo Contrex を HCO_3^- を用いて $\text{pH}=7.8$ とした場合と、 $1/100\text{PBS}$ を用いて $\text{pH}=7.8$ とした場合とを比較した (Table 4)。 NaHCO_3 を添加し HCO_3^- を共存させた場合には凝集が起こった(#34, 35)が、 HCO_3^- が共存しない条

件では、 pH をアルカリにシフトさせた場合には、黒褐色へ水色の変化が観察されたが、凝集は起こらなかった(#36)。#36 の pH を 1N -NaOH を加えて $\text{pH}=9.4$ にシフトさせて浸出しても凝集は起こらなかった(#37)。以上の結果より、凝集体はポリフェノール(タンニンなど)と Ca^{2+} 、 Mg^{2+} が錯体を形

Table 1 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 濃度の影響

Entry#	Ca^{2+} 濃度 (mg/L)	Mg^{2+} 濃度 (mg/L)	NaHCO_3 (mg/L)	凝集	備考
1	997.0	-	-	N.D.	
2	499.7	-	-	N.D.	
3	250.2	-	-	N.D.	
4	125.2	-	-	N.D.	
5	62.6	-	-	N.D.	
6	0.0	-	-	N.D.	
7	-	99.6	-	N.D.	
8	-	49.9	-	N.D.	
9	-	24.9	-	N.D.	
10	-	12.5	-	N.D.	
11	-	0.6	-	N.D.	
12	-	0.0	-	N.D.	
13	468.0	74.5	0.0	N.D.	CaSO_4 、 MgSO_4 で調製
14	468.0	74.5	0.0	N.D.	CaCl_2 、 MgCl_2 で調製、 $\text{pH}=7.16$
15	468.0	74.5	372.0	発生	CaSO_4 、 MgSO_4 で調製、 $\text{pH}=7.82$

Table 2 pH の影響

Entry#	pH	凝集
16	2.24	N.D.
17	3.03	N.D.
18	4.01	N.D.
19	5.00	N.D.
20	6.00	N.D.
21	7.00	N.D.
22	7.25	N.D.
23	7.50	N.D.
24	7.75	N.D.
25	7.97	N.D.

Table 3 pH 調製した Contrex

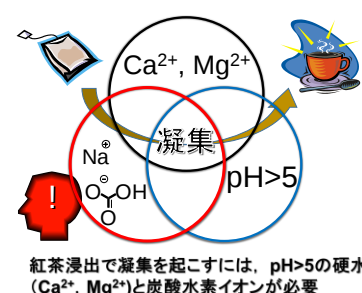
Entry#	pH	凝集	備考
26	7.50	発生	そのまま
27	7.00	発生	0.1M -クエン酸で調整
28	6.43	発生	0.1M -クエン酸で調整
29	6.02	発生	0.1M -クエン酸で調整
30	5.11	発生	0.1M -クエン酸で調整
31	4.98	N.D.	0.1M -クエン酸で調整
32	3.97	N.D.	1N -HCl添加で調整
33	3.02	N.D.	1N -HCl添加で調整

Table 4 pH 調製した Pseudo Contrex

Entry#	Ca^{2+} 濃度 (mg/L)	Mg^{2+} 濃度 (mg/L)	HCO_3^- (mg/L)	凝集	pH	備考
34	468	74.5	372	発生	7.8	
35	468	74.5	250	発生	7.8	
36	468	74.5	0	N.D.	7.8	$1/100\text{PBS}$
37	468	74.5	0	N.D.	9.4	1N -NaOHで調整

成した後、炭酸イオンでさらに凝集されることにより起こると予想されるが、今後の詳細な検討が必要である。

4. まとめ



凝集がおこる条件は、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 共存、 $\text{pH}>5$ に加えて、 HCO_3^- の共存が重要な要因であることが分かった(左図)。

さらに学校の水道水に、 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (食品添加物)と重曹(食品用)を加えて Contrex™ 相当の硬水を調整し、紅茶を浸出したところ予想通り凝集が起こり、苦味が抑えられたマイルドな紅茶をいれることができた。

お問い合わせ先

氏名: 富岡寛治

E-mail: tomioka@kurume.kosen-ac.jp

の置換基効果

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

○大原朋海¹・宮野 陽¹・小松崎秀人²・澤井 光²・吾郷友宏³・田中裕也⁴
・穂田宗隆⁴・中澤 順⁵・引地史郎⁵

キーワード：亜鉛錯体、ヒドロトリス(ピラゾリル)ボレート配位子、ルイス酸の強さ

1. 緒言

亜鉛は多様な酵素に存在し、その反応において重要な役割を担っている。これらの触媒反応は、亜鉛(II)に結合している配位子によって、その酸としての強さが制御されていると考えられている。そのため、モデル錯体により、その構造や性質を解明する研究が行われている。我々はこれまでにヒドロトリス(3,5-ジイソプロピルピラゾリル)ボレート配位子(Tp^{iPr})を用いて亜鉛(II)錯体の合成と加水分解反応等について報告してきた¹⁾。本研究では、置換基の異なるヒドロトリス(ピラゾリル)ボレート配位子(Tp^{R} : Figure 1)を有する亜鉛(II)錯体の合成を行い、その構造や置換基の違いが及ぼす影響について検討を行ったので報告する。

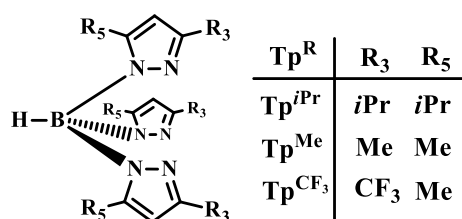


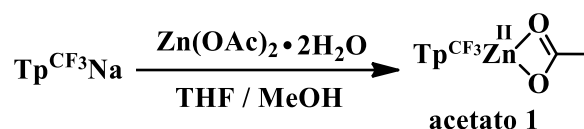
Figure 1. Tp^{R} ligand

2. 実験・結果

(1) アセタト錯体の合成と構造

アセタト錯体 1 は、酢酸亜鉛二水和物のメタノール溶液に $\text{Tp}^{\text{CF}_3}\text{Na}$ 塩のテトラヒドロフラン溶液を滴下して作用させることにより合成し

た (Scheme 1)。



Scheme 1. Synthesis of acetato complex 1

アセトニトリル溶媒からの再結晶により得られた単結晶の X 線構造解析の結果、錯体 1 は中心の亜鉛(II)に Tp^{CF_3} 配位子由来の 3 つの N 原子と、アセタト配位子の 2 つの O 原子が配位した 5 配位型構造であった (Figure 2)。また、 τ 値が 0.665 であったことから、歪んだ三方両錐型構造であることが判明した。

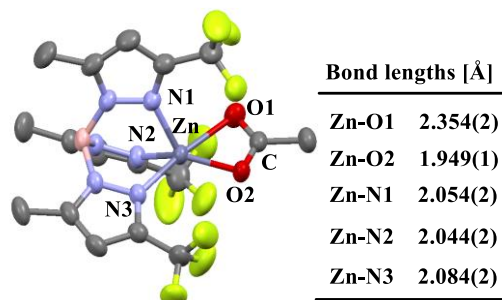
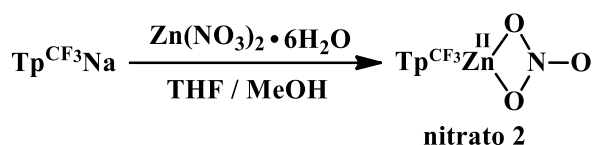


Figure 2. Structure of acetato complex 1

(2) ナイトラト錯体の合成と構造

ナイトラト錯体 2 は、テトラヒドロフラン/メタノール混合溶媒中で硝酸亜鉛六水和物に $\text{Tp}^{\text{CF}_3}\text{Na}$ 塩を作用させることで合成した (Scheme 2)。



Scheme 2. Synthesis of nitrato complex 2

再結晶をアセトニトリル溶媒で行うと単結晶が得られ、X線構造解析による同定を試みた。その結果、錯体 2 は中心の亜鉛(II)に Tp^{CF_3} 配位子由来の N 原子が 3 つ配位し、ナイトラト配位子由来の O 原子が 2 つ配位した歪んだ 5 配位型四角錐型構造 ($\tau = 0.233$) を有することが明らかとなった (Figure 3)。

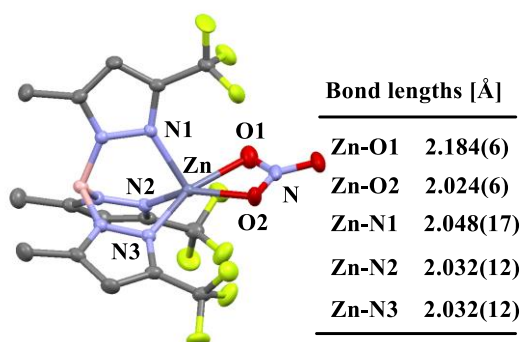
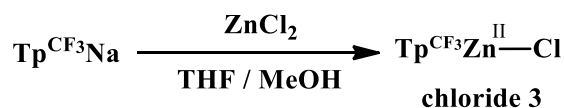


Figure 3. Structure of nitrato complex 2

(3) クロリド錯体の合成と構造

塩化亜鉛に対し、 $\text{Tp}^{\text{CF}_3}\text{Na}$ 塩をテトラヒドロフラン/メタノール混合溶媒にて溶解させることで、クロリド錯体 3 の合成を行った (Scheme 3)。



Scheme 3. Synthesis of chloride complex 3

塩化メチレン/アセトニトリル混合溶媒からの再結晶により、単結晶が得られた。X線構造解析によってその構造が明らかとなり、錯体 3 は中心の亜鉛(II)に Tp^{CF_3} 配位子由来の N 原子が 3 つと塩素原子が配位した 4 配位の歪んだ四面体構造をとっていた (Figure 4)。

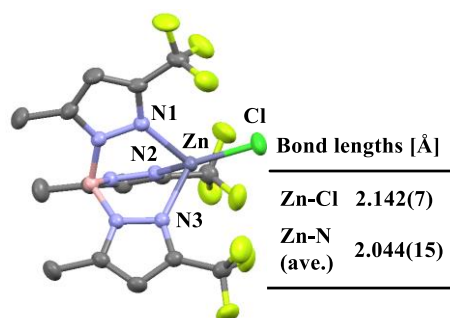


Figure 4. Structure of chloride complex 3

3. 考察

これらの錯体の結晶構造解析の結果と既報のデータ²⁻⁵⁾との比較により、 Tp^{CF_3} 配位子のように電子求引基を持つ場合には、電子供与基を持つときよりも Tp^{R} 配位子由来の N 原子と金属間の結合距離が長くなっていることが明らかとなった。以上の結果から、置換基の種類により、中心金属のルイス酸の強さを制御できるため、これらの Tp^{R} 配位子を用いることで酵素反応における活性中間種の検討や反応機構の解明に利用できると考えられる。

参考文献

- 1) N.Kitajima, S.Hikichi, M.Tanaka, Y.Moro-oka, *J.Am.Chem.Soc.* **1993**, 115, 5496-5508.
- 2) A. J. P. Cardenas, R. Abelman and T. H. Warren., *Chem. Commun.*, **2014**, 50, 168-170.
- 3) A. Beheshiti, W. Clegg, S. H. Dale and R. Hyvadi., *Acta. Cryst.*, **2009**, C65, m314-m316.
- 4) M. S. Varonka and T. H. Warren., *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 5605-5607.
- 5) K.Fujisawa, Y.Matsunaga, N.Ibi, N.Amir, Y.Miyashita and K.Okamoto., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2006**, 79, 1894-1896.

お問い合わせ先

氏名：小松崎秀人

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

PS-16

道南産真昆布の非可食部を用いた金属イオン吸着

(函館高専専攻科物質環境工学専攻¹、函館高専物質環境工学科²)Université de Caen Normandie³)○今津遼也¹・寺門修²・Fatima Moudhak³

キーワード：昆布、金属吸着、リサイクル、Biosorption

1. 緒言

函館市近郊では昆布の養殖が非常に盛んに行われている。日本の昆布の生産量の 30 % を占めている最大の生産地であり、上質な昆布が生産されている。その一方で、昆布の非可食部位である仮根（通称：ガニアシ）が大量に廃棄物として処理されている。仮根には水生生物の死骸が付着するほか、その形状から洗浄が非常に困難であり、食用として用いるのには適していない。

昆布などの海藻類に豊富に含まれるアルギン酸やフコイダン等の粘質多糖類は、陽イオン交換性官能基（ $-COOH$, $-SO_3H$ ）をもつことから、有用な天然由来の陽イオン交換剤として考えられている。当研究室ではこれまで、 Cu^{2+} イオンの吸着の平衡論^[1]、速度論的検討^[2]についての報告を行っているが、本研究では、養殖昆布の非可食部位である仮根（通称：ガニアシ）を用いて、三種の金属イオン（ Cu , Ni , Co ）の吸着試験を様々な温度で行った。

2. 吸着質溶液と吸着剤

吸着質溶液は三種の金属イオン濃度がそれぞれ所定濃度になるように硫酸塩金属水和物（ $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $CoSO_4 \cdot 7H_2O$, $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ ）と硝酸塩金属水和物（ $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ）をそれぞれ純水に溶解し調製した。

吸着剤は主に北海道道南地域で養殖されているマコンブの仮根を用いた。仮根をカッターミルにて粉碎した後に、篩にかけて分級した。さらに、0.1 M の塩酸に 60 min 浸漬させて、陽イオン交換官能基をプロトン化し、吸着試験に供した。なお、本発表では 350 μm under の粉末についての結果を報告する。

3. 実験操作

3.1 バッチ式吸着試験

吸着質溶液 200 ml をスターラーを用いて 500 rpm で攪拌しながら恒温槽にて温度一定に保ち、その後仮根粉末を 100 mg 加えた。この投入した時間を 0 min とし 60 min まで 5 分間隔で溶液を採取した。採取溶液から仮根粉末をメンブレンフィルター通過させ除去させた後に、金属イオン濃度を原子吸光光度計（日立 Z-8000）で測定し、イオン濃度の減少量から吸着量を求めた。同様の実験を恒温槽温度を変化させて行った。

3.2 酸性官能基の定量

仮根に含有している酸性官能基量を算出するため、中和滴定^[3]を行った。この実験に関しては、可食部との比較をするために養殖マコンブ可食部とその仮根、そして天然マコンブ可食部の計 3 種の試料粉末を用いた。

まず、1 mM NaCl 水溶液 100 ml に対し 200 mg の各試料粉末を分散させた。その後 0.1 M NaOH を 0.2 ml ずつ滴下し、滴下 1 分後の pH を測定した。

4. 実験結果・考察

4.1 吸着試験結果

硫酸塩試薬を用いて調製した 20 ppm Cu^{2+} 溶液吸着実験の結果を Fig. 1 に示す。高温において速やかに吸着平衡に達することが明らかである。

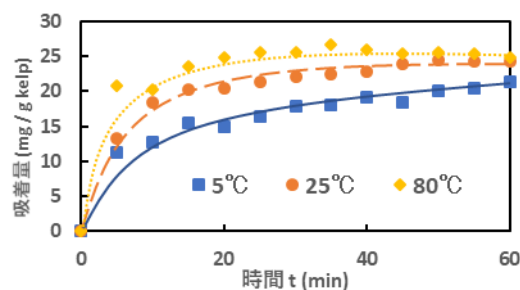


Fig.1 硫酸銅溶液の吸着量の経時変化

Fig. 1 からは 5°C においてまだ平衡に到達していない可能性もあるが、60 min 経過後の吸着量を平衡吸着量とみなし、硝酸塩と硫酸塩の各温度における平衡吸着量を示したグラフを Fig. 2 に示す。図より、50 °C における平衡吸着量を見てみると硫酸銅溶液と硫酸銅溶液における吸着量はそれぞれ 26 mg / g kelp と 33 mg / g kelp であることがわかる。これより、硝酸塩金属溶液の方が吸着量が多くなることがわかる。

この要因としては、昆布に含まれるフコイダン中の $-SO_3H$ と金属溶液中の硫酸イオンが共存することで、見かけ上の硫酸基濃度の増加により吸着平衡が脱着側に傾くことが考えられる。

同様に、 Cu^{2+} 溶液のみならず、 Ni^{2+} 溶液と Co^{2+} 溶液に関しても硝酸塩と硫酸塩の違いによる吸着量の差が生じた。これについても含有官能基

と溶存イオンとの平衡に差が生じたことが要因であると考えられる。

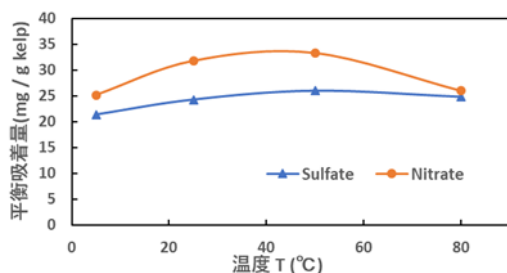


Fig. 2 Cu²⁺イオン平衡吸着量の温度依存性

4.2 各試料の表面酸性官能基の定量と吸着等温線の関係

養殖マコンブの仮根における中和滴定試験から求められた、表面酸性官能基量の算出結果を Fig. 3 に示す。

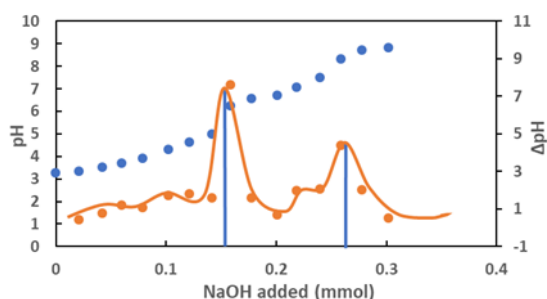


Fig. 3 表面酸性官能基量 (養殖マコンブ仮根)

図より、養殖マコンブの仮根の中和反応は二段階で起こっていることがわかる。他の藻類についての既往の研究から、1段階目の中和点がフコイダンなどの強酸性基によるもの、2段階目がアルギン酸などの弱酸性基による中和点と考えられる^[3]。pH=7 に到達した NaOH のモル数 0.266 mmol が養殖マコンブの仮根に含まれる表面酸性官能基の総含有量であることがわかる。同様にして養殖マコンブと天然マコンブの可食部の表面酸性官能基量を算出したところ、それぞれ 0.412 mmol と 0.319 mmol であった。

3 種の試料に対して 20 °C における吸着等温線の結果を Fig. 4 に示す。平衡濃度の上昇に伴い平衡吸着量が上昇していることが明らかである。さらに、試料差を調査するために、Langmuir 式

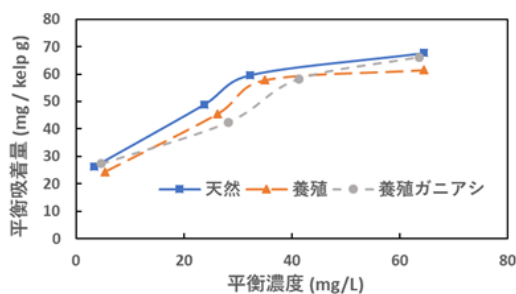


Fig. 4 20°Cにおける Cu²⁺吸着等温線

$$w = \frac{aw_{\max}C}{1 + aC}$$

による整理を試みた。ここで、 a は定数、 w は吸着量、 $w_{\max}$ は最大吸着量、 C は濃度である。Fig. 5 に Langmuir プロットを示す。

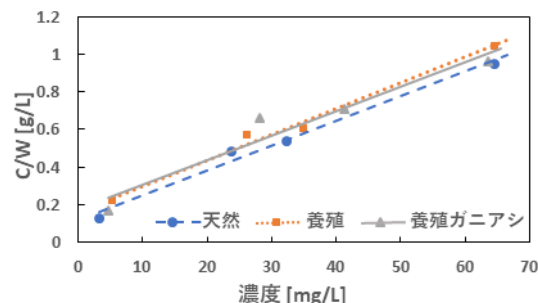


Fig. 5 Langmuir プロット (20°C)

図より、概ね Langmuir 式で整理できるといえる。一方で、3 種類の試料に対して Langmuir プロットに明確な差は認められない。傾きが最大吸着量の逆数に相当することから、中和滴定で求めた表面官能基量の結果と一致しない。この点について粒子細孔内部の酸性官能基がイオン交換に関与していることなどが示唆され、今後、より高平衡濃度側での調査などが必要と考えられる。

5. 結言

無害で安価な吸着手法である Biosorption は近年多くの注目を集めており、昆布の仮根も有力な材料の一つである。本研究より、金属質溶液は硝酸塩由来である場合の方が吸着能に優れており、高い吸着作用が期待出来ることが明らかとなった。また、吸着に対する温度依存性は少なく、顕著な差は生じないことが確認された。中和滴定を用いた定量実験では養殖マコンブの表面酸性官能基量の含有率が高いことが明らかとなった。

今後、表面官能基量と吸着量についての関係を明らかにするとともに、金属イオン分離を念頭に、吸着の選択性などについて調査していく予定である。

6. 参考文献

- [1] S. Kuzuhara, K. Kudo, O. Terakado, *J. Sustain. Metall.*, **4** (2018) 455.
- [2] 濱田, ザイムヒルミ, 葛原, 寺門, 第 23 回高専シンポジウム, PA-042.
- [3] E. Fourest and B. Volesky : *Env. Sci. Tech.*, **30** (1996) 277.

謝辞: 本研究は JSPS 科研費基盤(C) (19K05113) の助成を受けたものです。ここに謝意を表します。

問い合わせ先

氏名: 寺門修

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

ヒドロキソおよびピラゾラト架橋配位子を有する

二核コバルト(II, II) 錯体の合成と性質

(茨城高専専攻科産業技術システムデザイン工学専攻¹、茨城高専
物質工学科²、茨城大院理工³、東工大化生研⁴、神奈川大院工⁵)
○田所 駿¹, 大平 和成^{1,3}, 山崎 祐太², 小松崎 秀人², 佐藤 稔²,
吾郷 友宏³, 田中 裕也⁴, 穂田 宗隆⁴, 中澤 順⁵, 引地 史郎⁵

キーワード： コバルト錯体、トリスピラゾリルボレート、金属-ヒドロキソ種、モデル錯体

1. 緒言

金属-ヒドロキソ種は、CO₂の可逆的水和、エステルやアミドなどの加水分解、そしてアルコールの脱水素などの酵素反応に関与すると考えられている。カルボニックアンヒドラーゼ(CA)では亜鉛(単核)-ヒドロキソ種が、メチオニンアミノペプチダーゼではコバルト(二核)-ヒドロキソ種が形成され、二酸化炭素と炭酸水素イオンの相互変換や、ペプチドの加水分解が触媒されると提案されている。このように、金属や活性中心構造が異なるにもかかわらず、金属や配位環境により、ヒドロキソ配位子の塩基性が巧に制御されている。

これまでに、金属や配位環境の違いが反応性にどのように関与するのかを検討するために、トリスピラゾリルボレート配位子(Tp; Figure 1)を有する二核金属ビス(μ-ヒドロキソ)錯体が合成され、CO₂への反応性が系統的に調査されている(Scheme 1)¹。また当研究室でも、ヒドロキソ配位子を1つ架橋させ

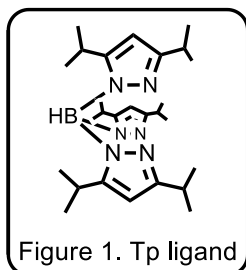
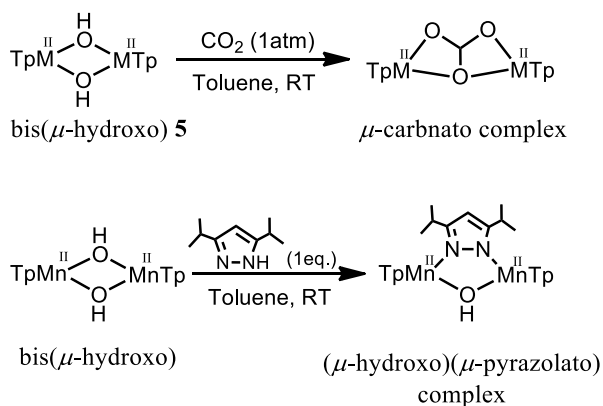


Figure 1. Tp ligand



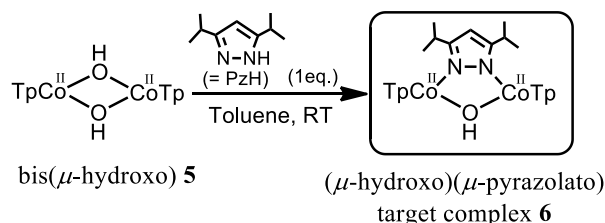
Scheme 1. Previous reports

た二核マンガン(II,II)(μ-ヒドロキソ)(μ-ピラゾラト)錯体のヒドロキソ配位子が塩基として作用することを報告してきた(Scheme 1)²。そこで本研究では、二核コバルト(II,II)(μ-ヒドロキソ)(μ-ピラゾラト)錯体 **6** を新たに合成し、CO₂および酢酸 *p*-ニトロフェニルとの反応について検討を行ったので報告する。

2. 実験・結果・考察

(1) 標的錯体の合成と構造解析

標的錯体 **6** は、ビス(μ-ヒドロキソ)錯体 **5** のトルエン溶液に、当量の 3,5-ジイソプロピルピラゾール(PzH)を添加することにより合成した(Scheme 2)。



Scheme 2. Synthesis of target complex 6

得られた錯体の IR では 2538cm⁻¹ に Tp 配位子の三座配位に基づく νBH が、3681cm⁻¹ に νOH が観測された。また、PzH 由来の νNH は観測されなかったことより、所望錯体の生成が示唆された。一方、電子スペクトル (トルエン、296K) では、472 nm (ε = 74 M⁻¹cm⁻¹)、512 (sh, 73)、560 (98)、640 (sh, 29)、660 (29)、740 (19) に吸収が観測され、既報の 5 配位型コバルト(II)のスペクトルと類似していた。さらに、MALDI-MS の結果も標的錯体 **6** の生成を支持した(calcd. for C₆₃H₁₀₈N₁₄O₂Co₂ (M⁺) 1216.77 m/z, found (M⁺ + Na) 1239.65 m/z)。以上の結果より、標的錯体 **6** は既報のマンガン二核錯体²やカドミウム二核錯体³と同様に、ヒドロキソ配位子とピラゾラト配

位子が 2 つのコバルト(II)間を架橋配位した二核錯体であることが示された。

続いて、X 線結晶構造解析により構造決定を試みた。錯体 **6** をアセトニトリルから再結晶を行うことで、紫色の単結晶を得ることができた(収率: 57%)。解析の結果、予想通り、錯体 **6** は二核構造からなり、それぞれのコバルトイオンは N4O1 リガンド対を有する 5 配位型構造を持つことが明らかとなった (Figure 2, Table 1)。コバルトを中心とする結合角を用いると、5 配位構造の歪み状態を示す τ 値は 0.5 となり、コバルト中心は三角両錐形と四角錐形の間時的構造であることが判明した。また、Co-O 距離(1.966(2) Å)および Co-N 距離(av. 2.152 Å)は、コバルト(II)錯体に典型的な距離であるため、錯体 **6** におけるコバルトの電荷は +2 であることが判明した。

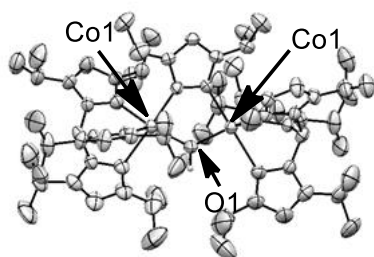


Figure 2. Molecular structure of **6**

Table 1. Selected bond distances (Å) and angles (°) for the complex **6**·C₆H₁₄

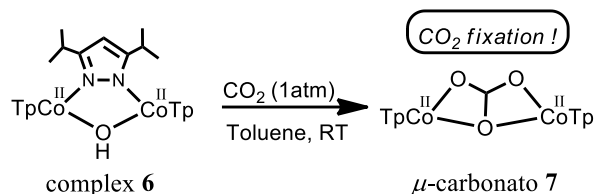
Co1-O1	1.966(2)	O1-Co1-N2	121.35(12)
Co1-N2	2.082(4)	O1-Co1-N3	84.85(16)
Co1-N3	2.086(4)	O1-Co1-N5	95.80(17)
Co1-N5	2.320(4)	O1-Co1-N7	141.71(12)
Co1-N7	2.119(4)	N2-Co1-N3	103.26(16)
		N2-Co1-N5	83.69(15)
		N2-Co1-N7	96.04(16)
		N3-Co1-N5	171.48(16)
		N3-Co1-N7	94.97(16)
		N5-Co1-N7	79.24(16)

(2) 標的錯体と CO₂ の反応

錯体 **6** のヒドロキソ配位子の反応性を確認するため、CO₂ との反応を検討した。

錯体 **6** のトルエン溶液に CO₂ を反応させたところ、溶液色が紫色から青紫色へと変化した (Scheme 3)。再結晶により生成した錯体の IR、電子スペクトル、¹H-NMR、そして FD-MS スペクトルの結果より、生成した錯体は錯体 **6** により CO₂ が固定化された μ -カ

ルボナト錯体 **7** であることが判明した¹。このことより、錯体 **6** のヒドロキソ配位子は、二核金属ビス(μ -ヒドロキソ)錯体の時と同様に、CO₂ の炭素原子に求核的に攻撃し、PzH の解離を伴って、 μ -カルボナト錯体 **7** が生成すると考えられる。



Scheme 3. Reaction of complex **6** with CO₂

(3) 標的錯体とエステルの反応

錯体 **6** の加水分解能を検討するために、エステルとの反応を検討した。錯体 **6** のトルエン溶液に酢酸 *p*-ニトロフェニルを作用させると、溶液色は紫色から青色へと瞬時に変化した。アセトニトリルを用いて再結晶を行うと数種の結晶が得られ、その中の緑色錯体 **9** について、X 線構造解析を行うことができ、この錯体が酢酸 *p*-ニトロフェニルの加水分解により生じた *p*-ニトロフェノキシドがコバルト中心に配位した単核錯体であることが分かった (Figure 3)。また、錯体 **6** 由来のピラゾラト配位子がプロトン化され、コバルトイオンに結合していることも確認できた。錯体 **9** が生成したことより、錯体 **6** のヒドロキソ配位子はエステルのカルボニル部に求核攻撃をすることが明らかとなった。

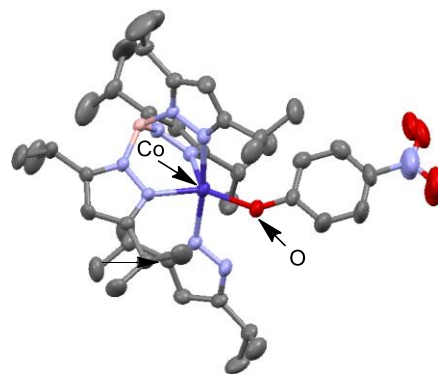


Figure 3. Molecular structure of **9**

参考文献

- 1) N. Kitajima, S. Hikichi, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 115, 5496-5508 (1993).
- 2) H. Komatsuzaki, S. Hikichi, et al., *Inorg. Chem.*, 37, 3652-3656 (1998).
- 3) K. Tomar, *Inorg. Chem. Commun.*, 54, 31-33 (2015).

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：マグロ、尾ヒレ、魚型ロボット、推進力、駆動力

1. 緒言

これまでに理論検討された遊泳動作を実験的に検証するためには尾ヒレを能動的に制御する必要がある。マグロ・イルカ型の遊泳動作はCalangiform型といわれ、2点ヒンジ機構により表現できる。そこで2点ヒンジ機構において尾ヒレ角度を能動的に制御できる船型ロボットを開発した。このロボットを使用し、理論検討において提唱されてきた遊泳動作の再現を行い、推進力と尾を揺動させるのに必要な駆動力とを測定した。これより推進効率を実験的に求め、理論検討の検証を行った。

2. 船型ロボットの開発

マグロの遊泳動作を再現できる船型ロボットが本研究室で既に開発されている。Fig. 1のロボットは体長1.2[m]のマグロに対して1/2スケールで製作されており、モータ2基で尾の揺動と尾ヒレの角度を制御できる。これを使用し、いくつかの遊泳動作について推進効率を測定する。

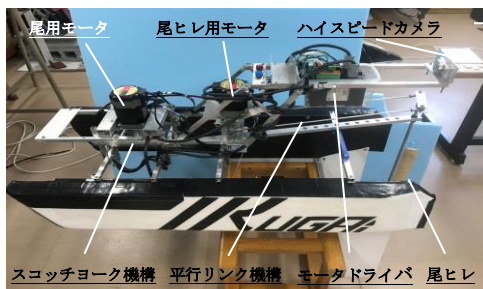


Fig. 1 Swimming Mechanism on Float

3. 尾ヒレの製作と揚力抗力の測定

体長1.2[m]のクロマグロの尾ヒレ形状を1/2スケールにおいて同一翼長、同一翼面積を持つ矩形型尾ヒレを製作した。矩形型尾ヒレとマグロ型

尾ヒレの定常流における揚力と抗力を測定した⁽¹⁾。結果をFig. 2に示す。

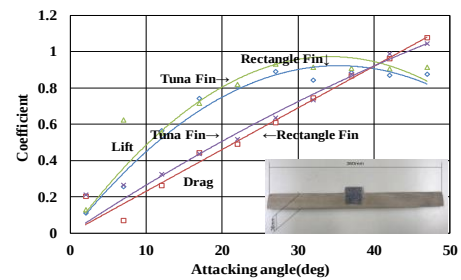
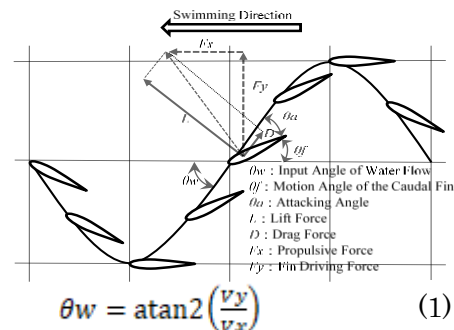


Fig. 2 Measured Lift and Drag Force of Caudal Fins

4. 固定翼理論による尾ヒレ動作規範

マグロ型遊泳において尾ヒレが往復運動をしながら一定速度で前進すると考える。この軌道はsin波で表される。このsin波の傾き角度は尾ヒレに入ってくる水の流入角度 θ_w となる。尾ヒレに揚力を発生させてそれを推進力にするには、尾ヒレの動作角度 θ_f は θ_w よりも絶対値で小さくなくてはならない。そこで我々は尾ヒレの動作規範として $\theta_f / \theta_w = \text{Const.}$ (<1)という考え方を提案した⁽²⁾。推進力 F_x が揚力 L を利用してどのように生成されるかをFig. 3に示す。



$$V = \sqrt{V_x^2 + V_y^2} \quad (2)$$

$$\theta_a = \theta_w - \theta_f \quad (3)$$

$$D = fd(V, \theta a) \quad (4)$$

$$L = fl(V, \theta a) \quad (5)$$

$$Fx = -L \sin \theta w + D \cos \theta w \quad (6)$$

$$Fy = L \cos \theta w + D \sin \theta w \quad (7)$$

Fig. 3 Caudal fin angle toward water flow to

generate propulsive force

Fig. 4は遊泳速度0.7[m/s]、尾の揺動周波数3[Hz]、尾の振幅0.1[m]における演算結果である $\theta f / \theta w = 0.8$ にて最も推進効率が高い結果となった。

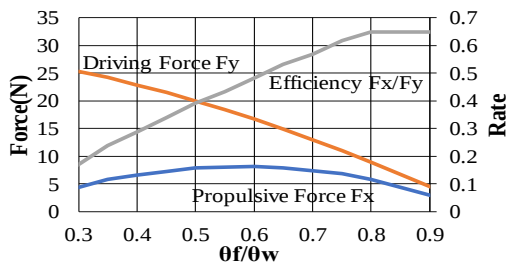


Fig. 4 Fixed wing theory

5. 推進効率の測定結果

実験はFig.2の尾ヒレを用い、周波数3[Hz] 片振幅 100[mm]にて行った。この条件下で $\theta f / \theta w$ を変化させて遊泳実験を行いFig. 5の結果を得た。しかし、 $\theta f / \theta w = 0.35, 0.45$ の駆動力(F_y)では、尾のモータにかかる負荷が多いため、トルクが不足し、駆動力の測定結果が頭打ちしてしまった。

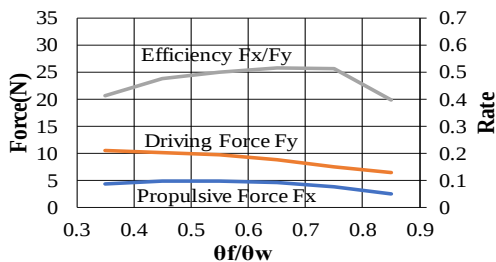


Fig. 5 Result of measurement($\theta f / \theta w$)

6. 翼弦長を考慮した遊泳動作

尾ヒレ動作を撮影した動画から、尾の揺動の両端において尾ヒレが水を横にかき分ける推進力に成りえない動作が見られた。これは、尾ヒレが前縁を回転中心として角度を大きく振る動作を

するためである。これを改善するためには、尾の翼弦中心を回転軸とするように、尾と尾ヒレの動作を変更すればいいと考えた。具体的には、尾の揺動に対して尾ヒレ角度動作を20度の位相遅れで動作させることで実現できる。

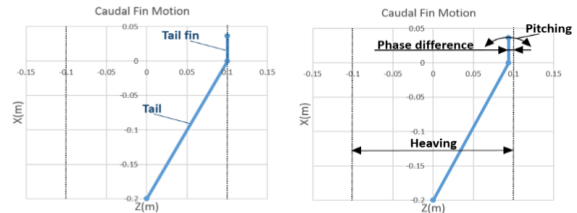


Fig. 6 Phase difference

Fig. 6の右図の設定で実験を行い、Fig. 7の結果が得られた。

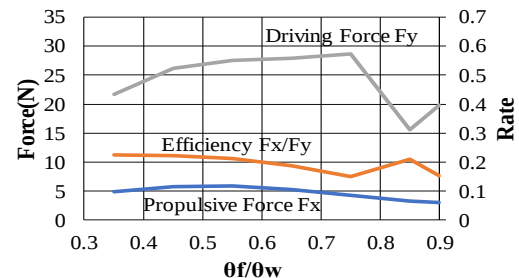


Fig. 7 Phase delay 20 degrees

7. まとめ

理論検討の実験であったが、駆動力データの頭打ちやデータが変動するなど、問題点が発覚したので改善策を考えたい。Fig. 7のように位相差を与えるとFig. 5よりも推進力や推進効率が上昇することが分かった。

参考資料

- (1) 久貝ら：クロマグロの遊泳能力解析と魚ロボットへの応用、日本機械学会 2017 年度年次大会、2017 年 3 月
- (2) 久貝ら：クロマグロの遊泳能力解析と魚ロボットへの応用-推進機構の設計検討-、第 20 回 バイオフロンティア講演会、2009 年 11 月

お問い合わせ先

氏名：久貝克弥

E-mail：kugai@kctc.ac.jp

PS-19

クロマグロの遊泳能力解析と魚ロボットへの応用

ー船型ロボットからマグロ型ロボットへー

(近大高専専攻科機械工学専攻¹、近大高専総合システム工学科²)○高橋明太郎¹・松本勇樹¹・久貝克弥²

キーワード：魚ロボット、尾ヒレ、推進力、遊泳速度

1. 緒言

学術的にはバイオミメティクス(生物模倣)の分野にカテゴライズされ生物の動きを参考に、これまでの機械にない新たな機能や性能を生み出すことを目的とする。

今日、水中を航行するための推進器の主流はスクリューであるが、スクリューでは沈殿物の巻き上げによる視界不良、海藻などの周辺物の巻き込みによる動作不良、また回転する鋭利な翼端部に海生生物や、ダイバー、水難者等が巻き込まれると大変危険といった欠点がある。これに変わる魚のヒレによる推進はそれらを抑制することができると考えられる。そこで、高速で遊泳できるクロマグロを参考に、尾ヒレにより推進する魚型ロボットの開発を進めてきた。

本研究は従来の魚型ロボットではスプリングやアブソーバが使用され、あまり能動的な動作が考慮されていなかったことが多い尾ヒレに重点を置き、モータを使用し制御することで、最も効率よく、より速い速度で遊泳可能な尾ヒレ動作を実験的に求めることを目指している。

ここでは、これまでに研究室で製作されたロボットの問題点である駆動機構の歪と、尾ヒレの流れ場の不良を改善し、より実物のクロマグロに近い条件で遊泳実験できるロボットの設計及び作成過程を報告する。

2. これまでの船型尾ヒレロボットの問題

1つ目の問題は尾ヒレを片持ちで保持しているため尾の揺動時にシャフトが曲がってしまう点である。現状では防水技術の信頼性が低いことから機構部をフロートの上にマウントし尾ヒレのみを水中に沈めている。しかしこの構造では尾ヒレに大きなモーメントがかかり、シャフト強度面から尾の揺動周波数3Hz以上の遊泳実験ができなかった。また上方からカメラ撮影を行う際、水中から露出していたシャフ

トが水を掻き混ぜ肝心の尾ヒレ角度動作を正確に撮影することが困難であった。



Fig.1 Boat type robot

2つ目の問題はヒレをシャフトが遮っていた点が挙げられる。水上から水中へ延長されたシャフトは3Hzの揺動に耐えるために必然的に太くなっていた。またそのシャフトが回転軸に当たるため尾ヒレの前に配置されていたが、流入してきた水が尾ヒレの先端に当たらず、尾ヒレ断面の翼型の効果を阻害していた。



Fig.2 Caudal fin

このような構造のロボットになってしまった理由として、駆動用モータおよび制御部の防水が困難である点が挙げられる。1、2の問題は尾ヒレの保持をクロマグロ同様に翼弦の中央に配置することで解消できるが、それは同時に機構部を水中に沈めなければならず、またそれに隣接した動力部、制御部、電源部の防水対策が構造的に非常に困難であった。

3. 新型ロボットの構想

上記を踏まえ、新たに製作するロボットの仕様を考える。ロボットの全長は 1200mm のマグロ 1/2 スケールの 600mm とする。魚の体長とヒレの片振幅の比は 5 : 1 と報告されてい

るので 120mm と設定した。以上の寸法はこれまでのロボットと同様である。

マグロは Calangiform 型といわれる遊泳動作をしておりその特徴は、胴体は流線形で水の抵抗を最小限に抑え、尾ヒレのみで推進力を発生していることにある。この動作を、尾を揺動させる胴体の関節と、尾ヒレ角度を変更するヒレの根元の関節の 2 点をヒンジ機構でモデル化した。

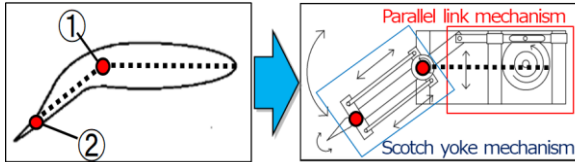


Fig.3 Reproduction of swimming motion

問題となっていた 2 つの対策として、モータ、ドライバ、電源といった主要部分を水上に設置する点は変更せず、機構部はすべて水中に沈めることで対応した。延長されたシャフトが尾ヒレを遮っていた点も、尾ヒレを中央保持に変更することでシャフト自体を排除することができた。

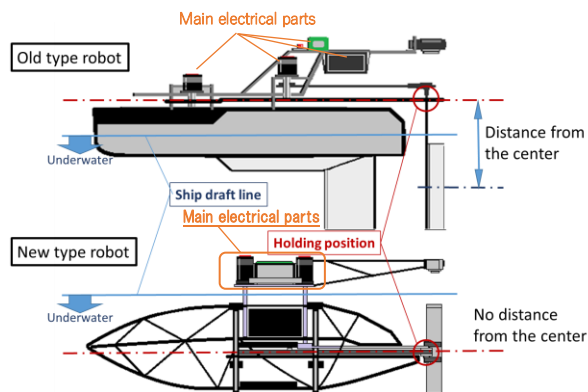


Fig.5 Comparison of two robots

4. 製作したロボットの概要

完成したロボットは尾ヒレを中央保持にしたことにより軸強度の心配がなくなり、尾の揺動周波数を最大 8Hz まで実現できるようになった。また水上から水中に伸びていた尾ヒレ保持のためのシャフトが廃止されたことにより、直上からの尾ヒレ角度の撮影も鮮明な撮影が可能となった。

一方でモータやバッテリーといった重量物が上方に配置されたことで、トップヘビーとなってしまう、下部にカウンタウェイトを設置したうえで、上部両サイドにフロートを取り付けて浮心と重心のバランスを取り、転覆を防ぐ必要があった。また、これまでのロボットと違い、マグロ型胴体とフロートの両方が水の抵抗を受けるため、抵抗値も大きくなった。

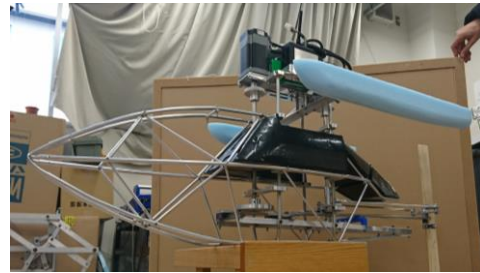


Fig.4 Tuna type robot

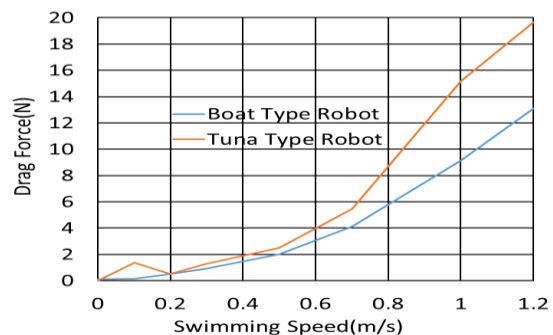


Fig.6 Drag force of both type robot body

5. 結言

今回開発したマグロ型ロボットは遊泳速度こそこれまでの船型ロボットよりも劣ると思われるものの、尾ヒレによる推進力を正確に測定できるものと考えられる。また高い揺動周波数で実験が可能となったため、実物のマグロの遊泳に近いレイノルズ数領域での実験が可能になった。次に開発するロボットではモータ等の防水の問題を解決し、電気部品も胴体に収め、フロートも排除しマグロの形に近づけた改良を検討中である。

参考資料

(1) 田中・永井 抵抗と推進の流体力学 -水棲動物の高速遊泳能力に学ぶ-

(2) Kugai, Yamamoto, Matsumoto, Takahashi: Development of Fish type Robot based on the Analysis of Swimming Motion of Bluefin Tuna -Experimental Discussion-, Journal of Aero Aqua Bio-mechanisms, Volume 8, 2019

お問い合わせ先

氏名：久貝克弥

E-mail : kugai@kctc.ac.jp

(豊田高専専攻科電子機械工学専攻¹, 豊田高専機械工学科²,阿南高専創造技術工学科³, 弓削商船高専商船学科⁴,広島商船高専電子制御工学科⁵)○伊田大晟¹・田中淑晴²・小谷明²・原野智哉³・柳沢修実⁴・綿崎将太⁵

キーワード：磁気歯車，隔壁物体，搬送装置，精密位置決め

1. 緒言

半導体ウェハや液晶ディスプレイ・プラズマディスプレイパネルのガラス平面基板などの搬送に用いられる装置では，様々な性能の向上が求められている．特に，高精度化，高効率化や大型化・高速化・省エネルギー化などによるコスト削減については非常に強い要求がある．

そこで，磁気歯車を利用した搬送装置に着目した．磁気歯車を用いることによって大型化ができ，また非接触であるため高速化，高効率化なども容易にできる．さらに非接触形動力伝達装置の利点である隔壁効果によって医療や食品の搬送へも展開できる．一方で位置決め装置としての特性については検討されていない．そのため，本研究では歯車間の隔壁物体が位置決め誤差へ及ぼす影響を調査する．

2. 実験装置

実験で用いた実験装置の概略図を図1に示す．ACサーボモータはオリエンタルモータ社製(NX620MA-1, 定格トルク0.637Nm)を用い，モータに取り付いているエンコーダ信号(デジタル分解能40,000P/R)を用いてフィードバック制御を行っている．制御用コントローラはDelta Tau Data Systems Inc. 社製Power PMACを用いており，16ビットD/A変換器からトルク指令としての電圧が出力される．また，従動軸には多摩川精機社製ロータリエンコーダ(OIS85-50,000, デジタル分解能200,000P/R)が計測用として取り付けられている．磁気歯車はプロスパイン社製のMC35-12を使用し，非接触かつ直交に配置されている．磁気歯車は騒音，振動が少なく，非接触であるため発塵が生じず，メンテナンスフリー化が可能である．一方，剛性が弱く，減衰性も悪いという特徴を有する．磁気歯車の磁極はN極とS極が4極ずつあり，45°毎に交互に配置されている．なお，磁気歯車間のギャップは1mmである．制御方式は近似微分器を用いたPID制御とする．

3. 実験方法

減衰する正弦波駆動における磁気歯車の隔壁効果を調査した．回転角度の振幅を45°から9°まで9°ずつ減少させた．素材と厚みによる違いを調査するため，隔壁物体として銅板(厚さ0.2mm)，アルミニウム板(厚さ0.2mm, 0.3mm)を用い，

それぞれ各5回ずつ実験を行った．

また，実験結果として各軸の角度とモータトルクを取得し，隔壁物体の違いによる伝達誤差として軸間の角度差を二乗平均したもので評価する．

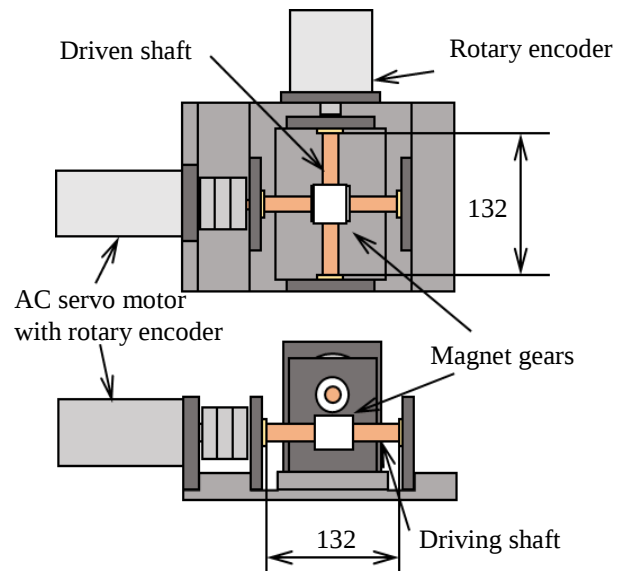


図1 実験装置概略図

4. 実験結果および考察

結果の一例として，隔壁物体を設置しない場合と厚さ0.3mmのアルミニウムを設置した場合について，各軸における角度変位とモータトルクの変化を図2，図3に示す．また，主動軸と従動軸の角度差の二乗平均値を隔壁物体ごとにまとめたものを図4に示す．

図2と図3をみると，主動軸の回転に従動軸が完全に追従できておらず，回転角度に差が生じている．また，軸の回転が反転する際に主動軸が約0.2秒間静止しており，指令値に対して誤差が生じている．これは角度振幅が変化しても同様に出現しており，図2と図3のどちらについても確認できる．回転方向反転の際，従動軸磁石の磁力が主動軸への反力となり，主動軸へ影響を及ぼしていると考えられ，隔壁効果特有の現象ではないと

考えられる。トルクについて着目すると、隔壁物体の有無でトルクの波形や大きさにほとんど違いがないことが確認できる。次に、図4より同じ厚さ ($t=0.3\text{mm}$) の銅とアルミニウムの実験結果を比較すると、アルミニウムよりも銅の方が角度差の二乗平均が小さいことが確認できる。また、アルミニウムの厚さ 0.2mm と 0.3mm における結果を比較すると、厚さ 0.3mm の方が角度差の二乗平均値が大きいことが確認できる。

これらの結果より、隔壁物体の有無で主動軸のトルクにほとんど変化が無い上で軸間の角度差が変化していることから、隔壁物体が歯車間の磁束に変化をもたらせていることが考えられる。また、隔壁物体の素材と厚みの違いによっても結果が異なることから、これらの違いも隔壁効果に影響を及ぼすことが考えられる。特に今回の実験については、銅よりもアルミニウムの方が角度差が大きいことから、アルミニウムの方が磁束を透過させにくいと考えられる。一般的にアルミニウムの方が銅より透磁率が高いことを考えると、アルミニウムが銅よりも磁束を多く吸収することで磁気シールドのような効果が生まれ、主動軸と従動軸をつなぐ磁力が弱まり軸間の角度差が大きくなったのではないかと考えられる。このことは、従動軸の回転角度を精密に位置決めする際に考慮する必要がある。

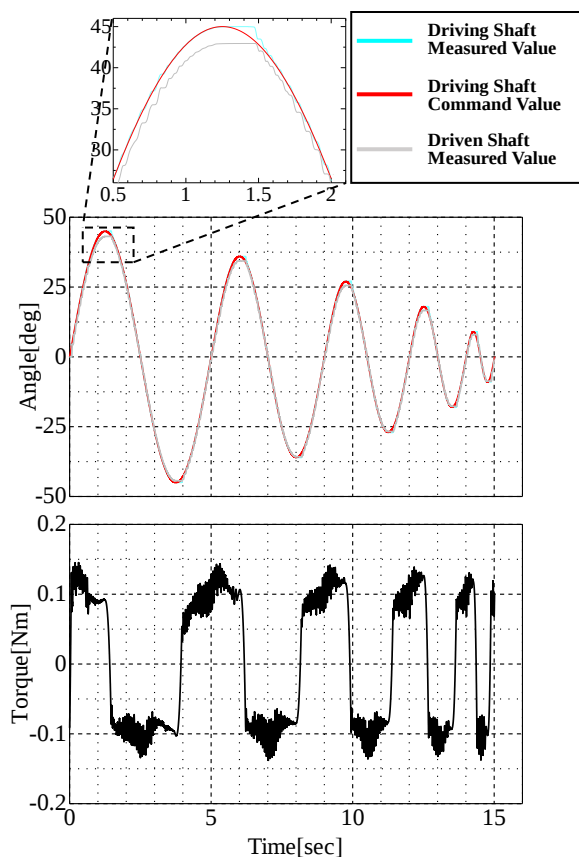


図2 隔壁物体を設置しない場合における各軸の角度とモータトルク

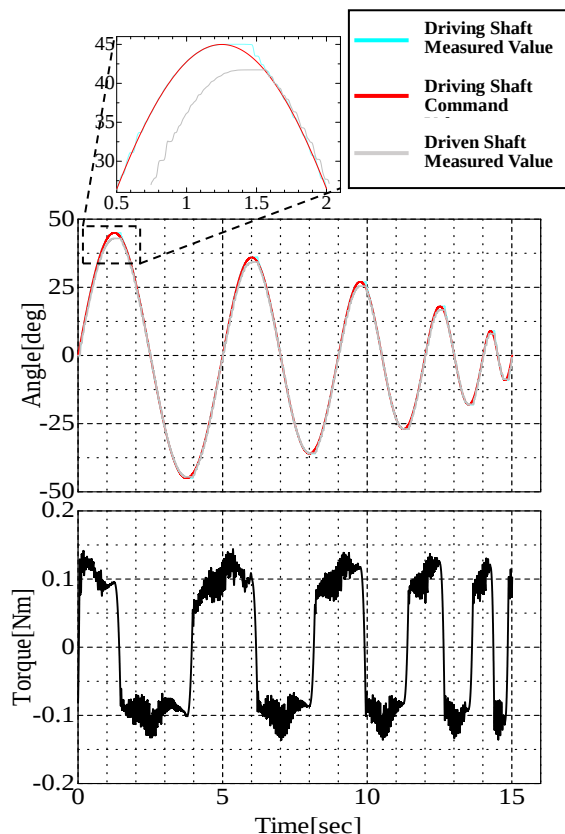


図3 厚さ 0.3mm のアルミニウムを設置した場合における各軸の角度とモータトルク

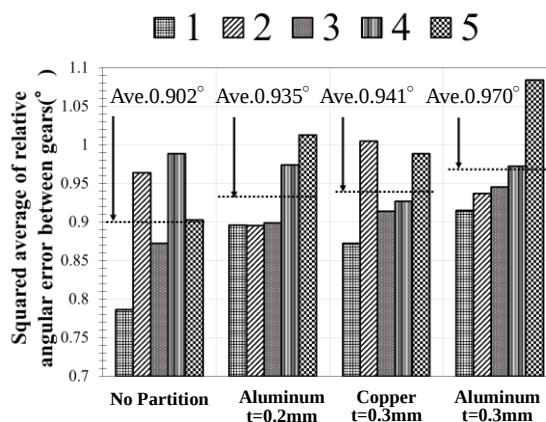


図4 角度変位差の二乗平均値

5. 結言

磁気歯車における隔壁効果について調査するため、正弦波駆動での実験を行った。その結果、隔壁物体の素材と厚さにより、軸間の角度変位差に違いが生じることが確認できた。

今後、樹脂やステンレスなど別の隔壁物体を用いて実験を行い、隔壁物体の透磁率と軸間の角度差との関連性についてさらに調査していく。

お問い合わせ先

氏名：田中淑晴

E-mail：ttanaka@toyota-ct.ac.jp

PS-21

リグニン分解を指向した有機電解反応の検討

(米子高専物質工学科¹、小山高専物質工学科²、長岡技大物質材料工学専攻³)○石原 萌¹・本田 望実¹・山田 知宏¹・亀山 雅之²・前川 博史³・梶間 由幸¹

キーワード：バイオリファイナリー、リグニン、有機電解反応、育成試験

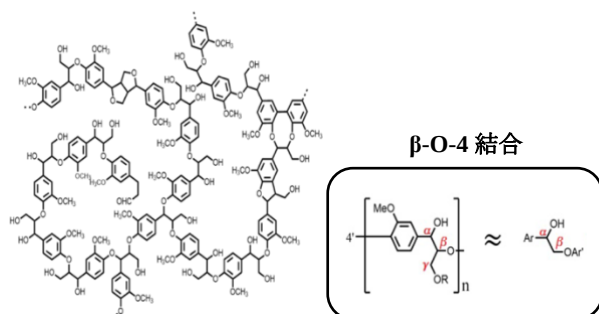
1. 緒言

私たちの暮らしは、化石資源の使用で豊かになった。しかしそれに伴う世界人口の増加により、化石燃料および化学物質などの需要増大をもたらした。地球温暖化や大気汚染など様々な社会問題が深刻化させている。深刻化する環境問題やエネルギー問題を打開策として、今後石油資源から工業製品を生産する「オイルリファイナリー」から再生産可能なバイオマス資源で工業製品を生産する「バイオリファイナリー」への移行が重要視されている¹⁾。

セルロース、ヘミセルロース、およびリグニンからなるリグノセルロースは、バイオ燃料および化学物質を製造するためのバイオリファイナリーのための有望な原料である²⁾。セルロース、ヘミセルロースは紙やバイオ燃料に、リグニンは芳香族製品へ変換されている。しかし、リグニンは難分解性の高分子であり、セルロースとヘミセルロースを覆い保護している。そのため、有効に利用するためにはリグニンの除去が必要である³⁾。経済的かつ効率的なバイオリファイナリー社会の構築のためにはリグニンの除去が必要不可欠である。

2. 実験

リグニンは、多くの β -O-4 の結合をもつ高分子であることが知られる。(図 1)

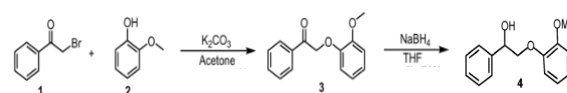
図 1. リグニンの構造(左)と β -O-4 結合(右)

本研究では、リグニンの特徴的な結合である β -O-4 結合を有する 2-(2-methoxyphenyl)oxy-1-phenetanol をリグニンモデル化合物として用いる。Nichols らによって報告されている 2-(2-methoxyphenyl)oxy-1-phenetanol の合成方法を

いて実験を行った⁴⁾。(スキーム 1)

有機電解反応は、公害がなく、省エネルギー・省資源のため、環境に負荷を与えない分解方法である。

2-1. リグニンモデルの合成



スキーム 1 2-(2-methoxyphenyl)oxy-1-phenetanol 4 の合成

アルゴン雰囲気下で 2-bromoacetophenone **1** (2.00 g, 10.1 mmol) をグアイアコール **2** (1.75 mL, 14.1 mmol) に溶解し、炭酸カリウム、アセトンを添加し、3 時間攪拌させた。攪拌後、セライトろ過を行い、溶媒を減圧留去した。次いで温エタノールで再結晶を行い、白色で針状の結晶 **3** (収量 2.12 g, 収率 87.3 %) を得た。アルゴン雰囲気下、合成した **3** に、水素化ホウ素ナトリウム、テトラヒドロフランを加え、2 時間攪拌させた。攪拌後、石油エーテルで抽出し、飽和食塩水で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥させた。その後漏斗で濾過を行い、溶媒を減圧留去し、黄色の粉末 **4** (収量 677 mg, 収率 68.2 %) を得た。

2-2. 2-(2-methoxyphenyl)oxy-1-phenetanol 4 の有機電解法による分解

2-(2-methoxyphenyl)oxy-1-phenetanol **4** と、テトラエチルアンモニウム *p*-トルエンスルホネート、アセトニトリル、メタノールを加え、攪拌させながら有機電解反応を 0.2 A で 2.5 時間行った。(図 2)

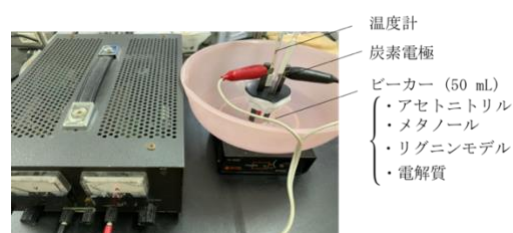


図 2. 有機電解反応装置

有機電解反応後、酢酸エチルで抽出し、飽和食塩水で洗浄し、硫酸ナトリウムで脱水後、溶媒を減圧留去した。

2-3. 分解物を用いた植物の育成試験

水 20 mL に対して、分解物(0 mg, 1.0 mg, 10.0 mg, 50.0 mg)を溶解し、シャーレ底にキッチンペーパーを 3 枚重ねたプラスチックシャーレ(φ90×15 mm)に入れ、そこにカイワレ大根の種を 50 粒敷き詰め、27.0 °C の恒温機(ヤマト科学 IC-602)内で生育観察をした。(図 3)2 日目以降は水 1 mL ずつ加え、5 日間育成観察を行った。

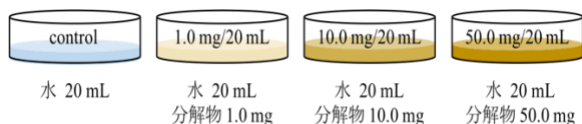


図 3. 植物の育成試験

3. 結果と考察

最も生育の差が現れた 5 日目で育成試験を終了した。①種子、②発芽 1※1、③発芽 2※1、④成長不良※2、⑤胚軸の長さ※3 (平均) の 5 つの項目で、育成試験を評価した。(図 4,5)

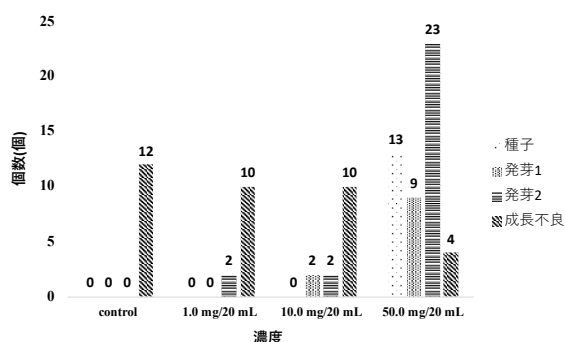


図 4. 濃度と植物の成長

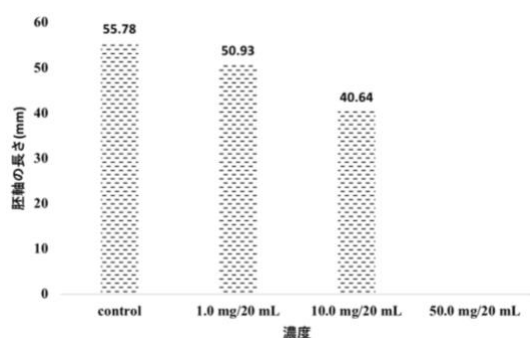


図 5. 濃度と胚軸の長さ

control は 35 本分、1.0 mg/20 mL は 33 本分、10.0 mg/20 mL は 12 本分の平均

図 4,5 より、濃度が 50.0 mg/20 mL のとき、control、1.0 mg/20 mL は、1 日目ではほとんど発芽が見られたのに対し、10.0 mg/20 mL、50.0 mg/20 mL は、成長が阻害されていた。3 日目の種子の個数は、10.0 mg/20 mL、50.0 mg/20 mL のときそれぞれ 3

個、10 個であり、4 日目では、種子がそれぞれ 1 個、16 個確認された。また、50.0 mg/20 mL は発芽 2 が最も多いことから、他の濃度と比較すると、発芽だけでなく成長も遅いことが確認された。上記事実より、高濃度では植物の成長を阻害することが分かった。

成長ホルモンであるアブシシン酸(以下 ABA)は、種子成熟、乾燥や低温などの環境ストレスへの適応といった生理過程での作用で知られ、発芽阻害、茎の伸長阻害などの役割を有する⁵⁾。control と比較して分解物には ABA の同様に、全体の成長量の低下や発芽を阻害する効果が見られた。これらのことから、有機電解反応によって得られた分解物には、成長阻害の効果を有する可能性を見出すことに成功した。

当日は、詳細な実験結果と MIC についてポスター発表にて報告する。

注)※1 発芽 1 と発芽 2 の違い



発芽1は、種子の大きさよりも芽が出ていない。発芽2は、種子の大きさよりも芽が出ているときとする。

図 6. 芽 1(左)と発芽 2(右)

※2 成長不良

一部または全部枯れたもの、胚軸同士が絡み合みあったものなどのことを成長不良とした。

※3 胚軸の長さ測定



子葉の下(黄色の境目)から幼根までの長さをLとし、ノギス(株式会社エー・アンド・デイ AD-5764A-200)を用いて測定。

図 7.胚軸の測定方法

4. 参考文献

- 1)飛松裕基,生存圏研究, 13, 9-15, 2017.
- 2)H. Wang, Y.Q. Pu, A.J. Ragauskas, Bin Yang, 271, 449-461,2019.
- 3)櫻間由幸, 本田望実, 近藤直弥: 日本高専学会誌,18, 4, 51-54, 2013.
- 4)Nichols, J.M.; Bishop, L.M.; Bergman, R.G.; Ellman, J.A. *J. Am. Chem. Soc.* 132, 12554-12555, 2010.
- 5)福田裕穂, 町田泰則, 神谷勇治, 服部束穂: 細胞工学別冊 植物細胞工学シリーズ 10 植物ホルモンのシグナル伝達 -生合成から生理機能へ-,10,秀潤社(1998).

お問い合わせ先

氏名: 櫻間 由幸

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

PS-22

高専シンポジウム口頭発表賞・ポスター発表賞

近赤外対応型光増感剤の開発研究

(米子高専 物質工学科¹ 長岡高専 物質工学科²)○加藤 有紀¹・坂本 啓太¹・鈴木 秋弘²・梶間 由幸¹

キーワード：癌治療，近赤外光線力学療法，光増感剤，低酸素

1. 緒言

現在，国内の死亡原因の 1 位は癌であり将来 2 人に 1 人は癌で死亡すると言われている．癌治療には外科治療，放射線治療そして化学治療の三大治療が挙げられるが，近年化学療法の一つである光線力学療法 (PDT) が注目を集めている．PDT は光と光増感剤を用いた治療法である．低侵襲性で強い副作用がないため，臓器温存が可能な点が有用とされている．

PDT の機構は次に述べるとおりである．光増感剤を患者の体内に投与し特定波長の光を照射することで光増感剤が励起状態から基底状態に戻るときに放出されるエネルギーによって活性酸素が発生する．この活性酸素が癌細胞を攻撃して，癌細胞の壊死を起こす．

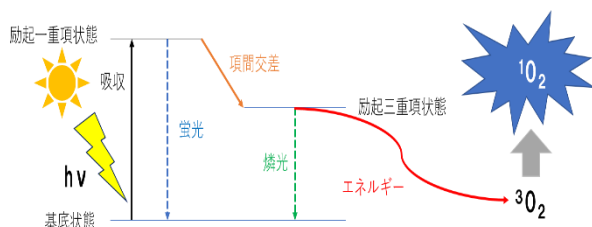


Figure 1 PDT の原理

この療法の問題点として，活性酸素の毒性により細胞を攻撃するため細胞選択性が乏しいこと，光増感剤の水溶性が低いため長時間体内に残留する場合には光感受性反応を誘導するなど PDT は制限がありすべての癌に適応はできないことが挙げられる．適応されるのは早期癌や光の届く表在性癌のみである．

先行研究では，それらの問題点を解決するために皮膚癌の治療に用いられている光増感分子の 8-メトキシゾラレンに糖を連結した光増感分子の合成を行い，光細胞毒性試験を行った．結果，QNMR 法にてグルコース含有 8-メトキシゾラレンが 12.4 倍の水溶性を示すこと，大腸がん DLD-1 において通常酸素濃度よりも低酸素濃度で 8-メトキシゾラレンと同様に強い細胞毒性を示すことに成功し，2017 年に報告している．¹⁾

しかし，表在性癌に対しての適応に限られるため，さらなる改善が必要であった．そこで，近赤外線が皮膚の透過性が強いことに注目した近赤外対応型の光増感剤の開発を行なうことにした．光増感分子として近赤外域に吸収を有するフタロシアニン(Pc)を用いる．近赤外線は紫外線や可視光線と比べて長波長で，浸透性が高く体に無害であることが知られている．これにより先行研究で得られた知見をもとにグルコースを導入することで水溶性および細胞選択性の向上も同時に期待されるため，本研究の目的物質であるグルコース含有フタロシアニンは癌細胞の効率的な選択性と近赤外光に対して強い吸収をもつ新たな光増感剤を PDT に用いることができ，PDT の広範な適用が期待できる．

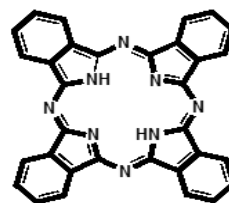


Figure 2 フタロシアニンの構造

2. 実験

Pc に糖を導入するためにクイックケミストリー法の一つである Huisgen 反応を用いた．グルコースはアノマー位にアルキンを導入し，もう一方のアゾド基 Pc に導入する分子設計とした．

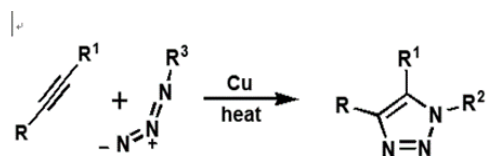
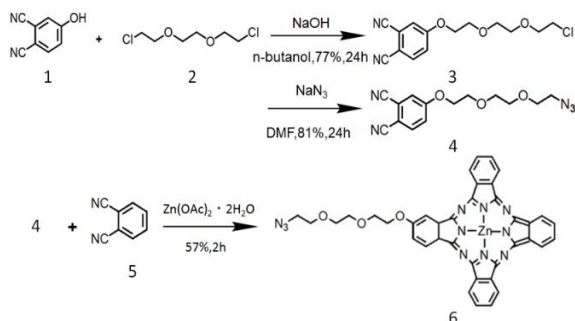


Figure 3 Huisgen 反応

2-1 フタロシアニンアジド誘導体 6 の合成

フタロシアニンアジド誘導体 6 を合成するまでの分子設計は以下の通りである．

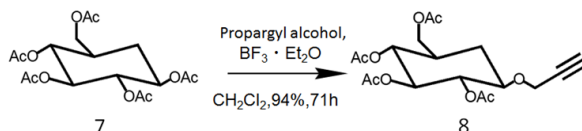
アルゴン雰囲気下で、4-ヒドロキシフタロニトリル **1** に水酸化ナトリウムを作用させ、クロロ化を行った。次いでアジ化ナトリウムを作用させ、**3** のクロロ基に対する求核置換反応によりアジド体 **4** を合成する。得られた合成物 **4** とフタロニトリル **5** および酢酸亜鉛二水和物を加熱攪拌させ、深緑色の結晶 **6** を得た。



Scheme 1 フタロシアニンアジド誘導体 **6** の合成

2-2 グルコースアセチレン誘導体 **8** の合成

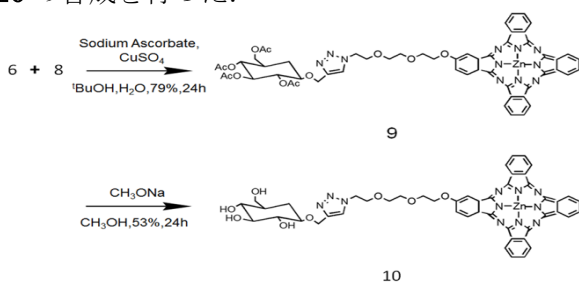
グルコースアセチレン誘導体 **8** は、グルコースの水酸基をアセチル保護したペンタ-O-アセチル-β-D-グルコピラノース **7** にルイス酸触媒条件下でプロパルギルアルコールを作用させ、アノマー位にエチニル基を導入することで合成した。これはアノマー効果によりアノマー位にエチニル基が選択的に導入される。



Scheme 2 グルコースアセチレン誘導体 **8** の合成

2-3 グルコース含有フタロシアニン **10** の合成

銅触媒を用い Huisgen 反応によりグルコースアセチレン誘導体 **8** とフタロシアニンアジド誘導体 **7** を連結させカップリング体を合成したのち、ナトリウムメトキシにてアセチル基の脱保護を行い、目的である新規光増感剤 **10** の合成を行った。



Scheme 3 グルコース含有フタロシアニン **10** の合成

2-4 光細胞毒性試験

グルコース含有フタロシアニン **10** の UV-Vis スペクトルを測定したところ **670 nm** に吸収がみられた。そこで低酸素条件下において前癌細胞の QR-32 細胞に対する細胞毒性を **660 nm** の UV ライト (3.3 J/cm^2) を用いて評価した。

3. 結果及び考察

合成物 **10** の ^1H NMR スペクトル測定にて δ 7-8 ppm 付近に芳香族由来のプロトンのピーク、 δ 3-5 ppm 付近にポリエーテル鎖由来のプロトンのピーク、同様に δ 3-5 ppm 付近に糖由来のプロトンのピークが検出されたことから目標物質であるグルコース含有フタロシアニン **10** の合成が確認できた。QR-32 細胞に対する細胞毒性の結果を以下に示す。

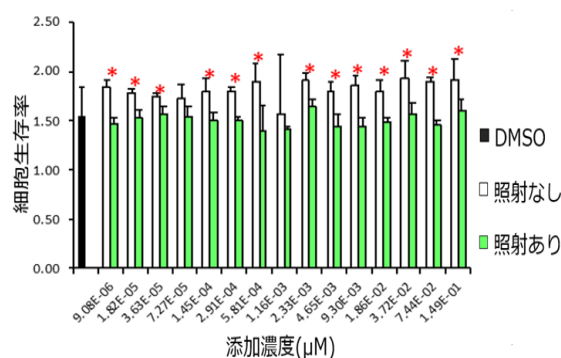


Figure 3 低酸素条件下 QR-32 細胞に対する細胞毒性

Figure 3 よりグルコース含有フタロシアニン **10** は低酸素条件下において QR-32 細胞に対して強い光細胞毒性が確認することができた。本結果は、前癌細胞である QR-32 細胞に対して強い毒性を示したことから早期の癌に対して有効な治療法であることが実験化学的に実証することができた。

本結果は、従前の抗癌剤治療がもつ低酸素条件下での課題を克服できた点で、大きな成果といえる。本研究の知見を活用することで、多くの抗癌剤に対しても適応できると期待できる。

4. 参考文献

- 1) Uruma, Y., Nonomura T., Priscilla Y. M., Y., Edatani M., Yamamoto R., Onuma K., Okada F., *Bioorg. Med. Chem.*, **2017**, 25, 2372-2377.

お問い合わせ先

氏名：榎間 由幸

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

PS-23

山間地域のジビエ利活用対策を志向した

イノシシ肉のエイジング効果に関する食品研究

(米子高専物質工学科)

○藤元悠¹・山根浩暉・渡部琢磨・山崎凌・林来翔・前田瑞歩・谷藤尚貴

キーワード：肉の熟成，弾性試験，官能試験，アミノ酸分析，地域活性化

1. 緒言

近年のグルメブームでジビエの普及が進んできているが，駆除した害獣のジビエへの利用率は，シカでは捕獲頭数 62 万頭の内，食用処理頭数 5.6 万頭，イノシシでは捕獲頭数 55 万頭の内，食用処理頭数 2.8 万頭であり，利用率は 1 割未満である．利用率が低いのは，ジビエ専用の加工技術が確立されていないことや，消費者への認知が進んでいないことが挙げられる（1）。

我々は，昨年度秋田のきりたんぼ文化を米子市のイベントに出展する等，他県の特産物を地元の祭り文化などに関連付ける等の食文化の発信を行うことで，県内外で注目される活動となり，鳥取県や秋田県では新聞社・テレビ局に取り上げられ，情報発信の強化にも努めてきた（2）。本研究では，食に関連した地域活性化活動の多方面への展開によって，地域における人脈作りを進めた結果，高専において食肉の研究を新規に立ち上げることに成功し，ジビエ消費に関する新しい PR 活動を行うことに成功した。

2. ジビエ研究を開始するまでのプロセス

本研究は，食肉に関するエイジングに注目したことから始まった．食肉のエイジングプロセスは多様であり，体細胞内の死後代謝だけでなく，微生物による作用などが関わっていることを書籍などで知り，その未解明なメカニズムについて高専で学んできた教養を活かして卒業研究をしたいと考えた．しかし，高専の卒

研には肉の熟成に関する研究を行う研究室は全国を見てもほとんど無いことが分かった．そこで，卒研配属半年前から，実験内容，実施予算の確保，最終目標などを決めていくことにより，研究実施の許可を得るに至った．

食肉の熟成は，我々学生が想定したよりもノウハウは広く開発・熟知されていることが，論文や特許等を調べると明らかであった．しかしながら，研究対象として明らかにする必要のあるポイントを見つけるべく，食肉の熟成についての特許検索を行ったところ，市場に流通している肉に対して，流通が進んでいない野生のジビエの肉に関する熟成技術開発は研究の余地が残されていた（表-1）。

表-1 食肉の熟成に関する特許件数（特許情報プラットフォーム，○肉__熟成，で検索）

鶏肉	46 件
豚肉	58 件
牛肉	78 件
羊肉	10 件
鹿肉	3 件
<u>猪肉</u>	<u>2 件</u>

検索で得られた猪肉に関する 2 件の特許公報によると，内容はいずれも，イノシシ肉が臭みの強い食品である，として，それを解消するための加工技術に関する技術（3）と，やはり臭みを取る技法として古典的に木灰を用いて行う技法（4）

に限られており、熟成技術は未だに研究が進んでいないことが明らかになった。近年、急速に食品として供給環境が整備されている業界ではあるものの、研究開発の余地は十分にあることが分かった。

ジビエの中で猪肉を選んだ理由は、鳥取県内で重点的に PR が盛んに行われており、無料試食の機会で実食できたためである。その際に、豚肉と変わらない触感と、脂質に健康に良い多価不飽和脂肪酸が多いこと等を知り、高専でイノシシ肉の研究を進めると、独自の PR により、需要が拡大できると考えた。

3. 研究実施のための環境作り

(1)活動の範囲と設備の確保

今回は、食肉の研究を実施した上で、成果は地域貢献に繋げることを目標に進めることにした。そのため、1) 活動範囲は鳥取県内を中心としておこなうこととする、2) 県内企業・研究所との連携によって効率良く進めていく等、活動の枠を定めた。

鳥取県内には、平成 29 年から 3 件のジビエ専用の解体施設（5）ができる等、ジビエ消費活動を推進する機運は増している。また、鳥取県内では東部にいなばのジビエ推進協議会、西部には、ほうきジビエ推進協議会の二団体が存在していて、我々は、まず地元をフォローする後者の団体の後援を取り付けることに成功し、臭みの出ないイノシシ肉の解体プロセスを学ぶなど、熟成実験で使用する肉の条件等を決定し提供を受ける協力関係を構築した。

4. 実験手法と結果

肉の熟成は、近年流行のドライエージングを含めて、多くの手法があるが、今回は 0 度付近での貯蔵条件による熟成プロセスによって旨味向上を目指すことにした。この条件では肉中の細胞が凍らずに、酵素反応が起こる環境下で、うま味成分のイノシン酸、グルタミン酸等の増

加が起こると予想した。その意味で、腐敗で生じるアンモニアの発生等を同時に分析して、最適熟成期間の目安を見だしていくことにした。

サンプルとして選んだ部位はもも肉を用いた。イノシシ肉で人気のあるのは脂肪の乗ったロース肉であるが、この部位は冬季夏季の脂肪量に差が大きく、季節においてコンディションに差が無い赤身肉主体のモモ肉における消費が進む成果は、狩猟の手間がかからない夏季でも捕獲できるメリットも生み出すと予想した。

肉質の調査は、鳥取県産業技術センターにおける化学分析と米子高専学生、教職員による官能検査により実施した。化学分析ではうま味成分となるグルタミン酸、アスパラギン酸、グリシンは 0 度熟成における日数進行で複数サンプルの全てにおいて増加が見られたが、生成量に関しては個体差が見られた。しかしながら、官能試験として、熟成 6, 9, 12, 15 日のモモ肉を水煮した 1.5 cm³ のブロックで評価したところ、肉のうまみと柔らかさの評価が 9 日に集まる結果が得られ、化学成分よりも熟成による筋組織の崩壊とその物理効果による咀嚼時のし易さから肉汁のしみ出しの方が、肉の味覚に与える影響が大きいという知見を得た。

<参考文献>

- 1) 農林水産省、捕獲鳥獣のジビエ利用を巡る最近の状況 <http://www.maff.go.jp/j/nousin/gibier/suishin.html> (閲覧日 2019/03/10)
- 2) 中島邑杜, 池田耕介, 岡あまね, 木内亜美, 谷藤尚貴, 地域名産品の構造的特徴で地域間をつなぎ活性化させるためのものづくり活動, 日本高専学会年会講演要旨集, P-505 (2018)
- 3) 株式会社大村工務店, 木灰熟成ジビエ肉および製造方法, 特願 2011-082261 (2011)
- 4) 株式会社メイシヨク, 食肉の加工法, 特願平 06-172985 (1996)
- 5) 鳥取県, 鳥取県のジビエへの取り組み <https://www.pref.tottori.lg.jp/240234.htm> (閲覧日 2019/7/9)

お問い合わせ先

氏名：谷藤尚貴

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