

シクロデキストリン含有ポリアクリロニトリルの合成と加水分解

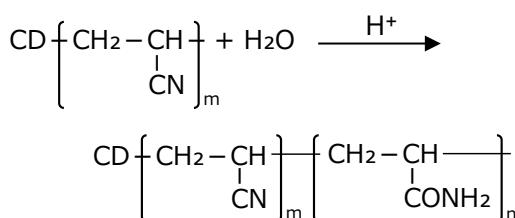
物質工学科 5 年 足立結花
(指導教員: 小川和郎)

1. 緒言

シクロデキストリン(CD)は環状オリゴ糖の一種であり、環内部の空孔に様々な基質を取り込む包接作用を持つ。この性質を利用して CD は水質浄化材としての応用が検討されているが、包接鎖体が水溶性であるため、水中からの回収が困難であるという問題点を抱えている。

そこで、本研究室ではレドックス開始剤として CD とセリウム(IV)イオンを用いて、アクリロニトリル(AN)を重合してきた。得られたポリマーは水に不溶性で、含有する CD によって高い吸着効果が得られた。さらに、AN にアクリルアミド(AAm)を共重合することで、より高い吸着効果が確認された¹⁾。一方、有害性の AN を用いない方法として、CD 含有ポリアクリロニトリル(PAN)を加水分解して構造の一部を PAAm としたものは、加水分解によって吸着率が向上することを明らかにした²⁾。また、加水分解温度の検討では、60°Cで加水分解したときに吸着率が向上することを明らかにした³⁾。

本研究では、加水分解の条件をさらに検討するため、触媒として加える塩酸(HCl)の量と加水分解温度の関係を検討した。



2. 実験

β -CD と AN を全量が 5 g となるように量りとり、水を 50 mL 加え、湯浴中で N₂をバブルしながら溶解させた。この水溶液に 0.3 mol/L の硝酸二アンモニウムセリウム(IV)硝酸水溶液を 1 mL 添加した後、30°Cで 4 時間攪拌することで、CD 含有 PAN を得た。なお、CD と AN の仕込み比は、CD:AN=1:20, 1:30, 1:40 (mol/mol)とした。

次に、CD 含有 PAN 0.5 g を DMF 50 mL に溶解し、HCl を 1 mL 加え、50~70°Cで 30 分間反応させて加水分解した。

試料 0.3g に 5.0×10^{-6} mol/L のメチルオレンジ(MO)水溶液 30 mL を加え、25 °Cで攪拌した。24 時

間後、3000 rpm で 20 分間遠心分離し、上澄み液の吸光度を測定することにより、吸着率の評価を行った。

3. 結果および考察

50°Cおよび 60°Cで加水分解した CD 含有 PAN について、加水分解前後の吸着率の変化を、それぞれ Fig. 1, 2 に示す。加水分解温度が 50°Cの場合、HCl の量を増やすことで、仕込み比を変えても吸着率の変化がほぼ見られなくなった。加水分解温度が 60°Cの場合、HCl の量に関係なく、加水分解による影響は AN の仕込み量が多いときに大きくなった。また、HCl の量を増やすことで、加水分解温度による影響が小さくなることがわかった。

以上のことから、CD 含有 PAN の加水分解反応は、反応温度が低いときは HCl 量の影響を受けやすいが、反応温度が高いときは HCl 量の影響を受けにくくなると思われる。その他の結果については、当日あわせて発表する。

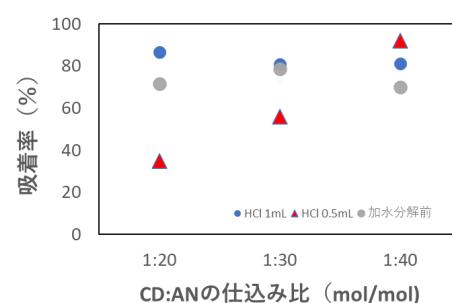


Fig. 1 吸着率の変化 (加水分解温度: 50°C)

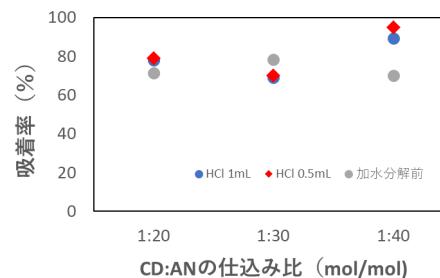


Fig. 2 吸着率の変化 (加水分解温度: 60°C)

- 1) 管田真子, “平成 26 年度 専攻科特別研究論文集”
- 2) 佐々木真央, “令和 3 年度 専攻科特別研究論文集”
- 3) 杜拓郎, “令和 4 年度 物質工学科卒業論文”

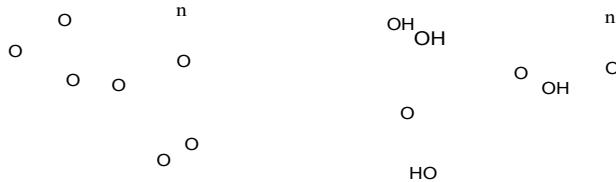
1. 緒言

糖鎖高分子とは主鎖や側鎖に糖を有する高分子化合物の総称で、その特徴的な構造を活かして主に生体機能性材料として研究されている。一方、結晶構造などの機械的性質に着目した研究例は少ないことから、本研究室では側鎖型糖鎖高分子の結晶化度を増大させることで、新しい用途の開発を試みている。

先行研究では、*n*-ヘキサンを溶媒として側鎖にグルコースを有するポリメタクリレートを重合し、そのフィルムを加熱することで結晶化度の変化を評価した。保護基を脱保護する前のフィルムは加熱時間とともに結晶化度の増大を確認したが、脱保護後のフィルムは結晶構造を確認できなかった。また、フィルムの厚みについても検討したが、フィルムを厚くすると熱が伝わりにくく、脱保護前のフィルムも結晶化させることができなかつた¹⁾。そこで本研究では、フィルムの加熱温度を詳細に検討した。

2. 実験

ジケタール化したグルコースにメタクリロイル基を導入したものをモノマーとして用いた。このモノマーは、*n*-ブチルリチウムを触媒とし、*n*-ヘキサン中、-40°Cで1時間重合した。さらに、得られたポリマーはギ酸を用いて脱保護した。



ポリマーの熱的性質はDSCを用いて測定した。フィルムは溶媒キャスト法によって作製した。また、厚膜フィルムは作成したフィルムの上にポリマー溶液を流し込み、これを繰り返すことで得た。得られた各フィルムは一定時間加熱し、加熱による結晶構造の変化をXRD測定により評価した。

3. 結果および考察

DSC測定の結果から、脱保護前のポリマーは約170°Cで融解し、完全に融解した後に冷却すると、約110°Cと115°Cに結晶化に起因する発熱ピークを観測した。そこで、脱保護前の薄膜フィルムは110°Cから5°Cずつ温度を上げて10時間加熱し、厚膜フィルムは120°Cで10時間加熱した。一方、脱保護後のポリマーはDSCで結晶化温度が確認できなかつたため、先行研究の結果から、63°Cから5°Cずつ温度を上げて加熱することで結晶化温度を検討した。

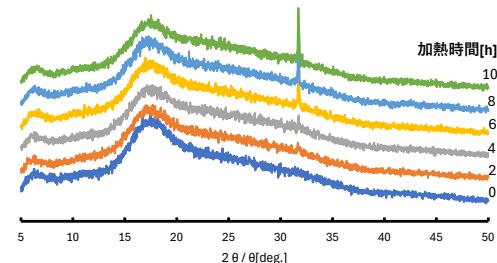


図1. 薄膜フィルム（脱保護前）のXRD

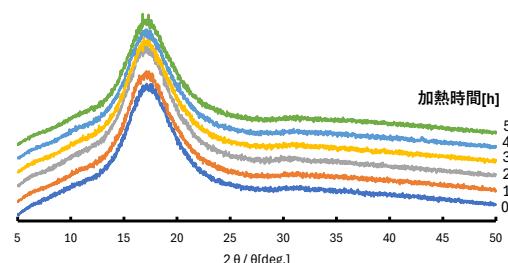


図2. 厚膜フィルム（脱保護前）のXRD

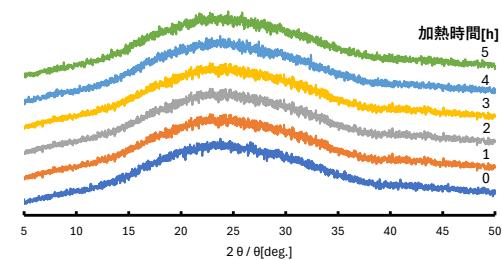


図3. 薄膜フィルム（脱保護後）のXRD

110°Cおよび130°Cで加熱した脱保護前の薄膜フィルムは結晶化が認められなかつたが、115~125°Cで加熱した薄膜フィルムは $2\theta = 32^\circ$ 付近に結晶性のピークが認められ、このピークは加熱時間とともに大きくなつた(図1)。また、このピークは120°Cで加熱したときに最も大きくなつたことから、結晶化するための最適温度は120°Cであると考えられる。これらの結果から、厚膜フィルム(5層)の加熱温度を120°Cとしたが、5時間加熱しても明確な結晶性のピークを確認できなかつた(図2)。

一方、脱保護後のフィルムは63°Cで5時間加熱してもハローパターンのまま変化せず、非晶質であった(図3)。脱保護後のフィルムをその他の温度で加熱したときの結果や、脱保護前のフィルムの厚みについて検討した結果は、当日合わせて報告する。

1) 奥田結衣，“令和5年度 卒業論文”

1. 緒言

高吸水性ポリマーとは自重の数百倍以上の水を吸収・保持できる高分子化合物で、植物の根と調和性があり、使用後は植物に影響を与ないものが求められる。一方、キトサンはカニ殻由来のキチンを脱アセチル化することで得られる天然高分子で、肥料としても用いられている。そこで、本研究室ではキトサンの新たな用途として高吸水性ポリマーの開発を試みている。

先行研究では水に不溶性のキトサンにアクリル酸をグラフト重合することで、キトサンにポリアクリル酸の吸水性を導入した。グラフト重合にはレドックス開始剤としてセリウム塩を用い、安価に合成するために煮沸のみで重合できるよう、低沸点のアセトンを溶媒として用いた。溶媒量や開始剤濃度等の重合条件を検討した結果、膨潤度は溶媒量を減らし、開始剤濃度を低くしたときに高くなることがわかったが、高吸水性ポリマーとして必要な膨潤度は得られなかった。

そこで本研究では、開始剤濃度に着目し、さらに膨潤度を高くするための重合条件について検討した。また、グラフト重合体の構造と膨潤度の関係についても検討した。

2. 実験

キトサンとアクリル酸の混合物 1 g をアセトン 10 mL 中に加え、さらに硝酸二アンモニウムセリウム(IV)の硝酸水溶液 1 mL を加えたのち、60 °Cで 3 時間還流した。なお、キトサンとアクリル酸の仕込み比は 1:10 (mol/mol)、開始剤濃度は 0.001~0.1M とした。

重合率は仕込みモノマーと生成ポリマーの質量比から算出した。膨潤度は水に浸漬する前後の質量比から算出した。なお、浸漬後の質量は次のように測定した。試料 0.25 g に蒸留水を 20 mL 加え、25 °Cの水浴中で 1 時間振とうした後、4000 rpm で 30 分間遠心分離した。上澄み液を除去した後、沈殿物量を測定した。また、生成物の構造は FT-IR を用いて測定した。

3. 結果および考察

各開始剤濃度における重合率および膨潤度の結果

を、それぞれ表 1, 2 に示す。また、FT-IR スペクトルではグラフト部分のポリアクリル酸に含まれるカルボキシ基に着目し、C=O 結合に起因するピークの有無を確認した（表 1）。

表 1. グラフト重合の重合結果

開始剤濃度(M)	重合率(%)	C=Oピーク(FT-IR)
0.1	28.98	あり
0.05	30.92	あり
0.03	28.24	あり
0.01	25.64	あり
0.005	22.88	なし
0.004	24.46	なし
0.003	23.82	なし
0.001	24.11	なし

開始剤濃度が 0.03M 以上の場合、重合率は約 30% であったが、濃度の低下とともに減少し、0.005M 以下になると約 23~24% となった。また、開始剤濃度を 0.005M 以下になると、FT-IR スペクトル中のカルボニルのピークを確認することができなかった。

表 2. 各開始剤濃度における膨潤度

開始剤濃度(M)	膨潤度(%)	開始剤濃度(M)	膨潤度(%)
0.1	2181.9	0.005	2040.7
0.05	1845.3	0.004	4981.1
0.03	2003.7	0.003	5592.8
0.01	3910.6	0.001	4497.1

開始剤濃度が 0.03M 以上の場合、膨潤度は約 2000% であったのに対し、0.004M 以下まで低くすると約 5000% まで増加した。

開始剤濃度を低くすると重合率が低下し、FT-IR でカルボニルのピークも確認できなくなったことから、開始剤濃度を低くするとグラフト重合が十分に進行していないことが示唆された。一方、膨潤度は開始剤濃度を低くすると高くなった。開始剤濃度を低くしたとき、アクリル酸は重合せずにキトサンの表面に吸着し、このアクリル酸の影響で膨潤度が高くなったと考えられる。

その他の結果については、当日合わせて報告する。

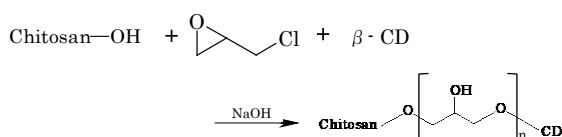
04

物質工学科 5年 吉岡伊代
(指導教員: 小川和郎)

1. 緒言

シクロデキストリン (CD) は環状オリゴ糖の 1 つで、中央の空孔内に様々な有機化合物を包接できることから、水質浄化材の原料として期待されている。しかし、この包接錯体は水中から回収することが困難であることから、CD を不溶化する必要がある。そこで本研究室では、水に不溶性のキトサン (CTS) に β -CD を導入し、CD の不溶化を試みている。CTS はカニなどの甲殻類殻から得られ、単独でも重金属を吸着する性質がある。以上のことから、CD と CTS をエピクロロヒドリン (EPC) で架橋することで、CD 部分が有機物を、CTS 部分が重金属を選択的に除去するハイブリッド型の水質浄化材とができる。

先行研究では、ビスフェノールA(BPA)を基質として用いることで、CD-EPC-CTS共重合体中のCD部分の吸着効果が評価できることを明らかにした¹⁾。また、仕込み比を CD:EPC:CTS = 2:X:1、1:X:1、0.5:X:1 (mol/mol) として合成したものは、いずれも BPA に対して高い吸着効果を示し、CD の添加量によって吸着率が変化しないことを確認した²⁾。そこで本研究では CTS の仕込み比をさらに低くすることで、CD-EPC-CTS 共重合体の構造と吸着効果の関係を検討した。



2. 実験

β -CD、CTS および EPC を全量が 20 g になるように任意の比で混合し、40%NaOH 水溶液 20 g を加え、60 °C の湯浴中で 4 時間攪拌した。なお、仕込み比は CD:EPC:CTS = 0.1~0.3:30~70:1 (mol/mol)とした。吸着実験は生成物 0.3 g に 1.0×10^{-4} mol/L BPA 水溶液を 30 mL 加え、25 °C で 24 時間攪拌して行った。攪拌後、メンブレンフィルターでろ過し、吸着率はろ液の吸光度から算出した。

3. 結果および考察

CD-EPC-CTS 共重合体の収率の変化を Fig. 1 に示す。仕込み比を CD:EPC:CTS=0.5:X:1 としたとき、収率はほぼ一定の値を示したことから、EPC の添加量を増やすと EPC の導入量も増えることが示唆された。一方、CD 添加量を減らして仕込み比を CD:EPC:CTS=0.1:X:1 としたとき、収率は EPC の添加量とともに低下した。この結果から、CD 添加量を減らすと、EPC 添加量を増やしても EPC 導入量は増えないと考えられる。

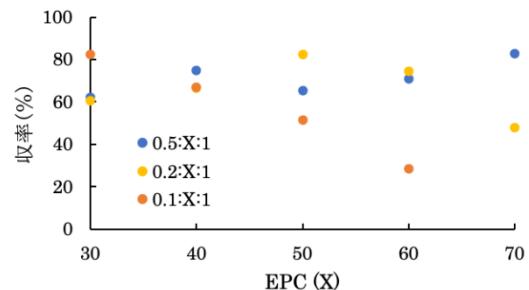


Fig. 1 仕込み比による収率の変化

続いて、CD-EPC-CTS 共重合体に対する BPA の吸着率の変化を Fig. 2 に示す。吸着率は、仕込み比に関わらず、ほぼ一定の値を示した。BPA に対する吸着は、主に共重合体中の CD 部分で起こると考えられることから、CD の導入量は仕込み比に関係なく、ほぼ一定であると考えられる。また、CD の添加量を減らすと吸着率も低下したことから、CD 添加量を一定以上に減らすことは効果的でないことが明らかとなった。その他の結果については、当日合わせて報告する。

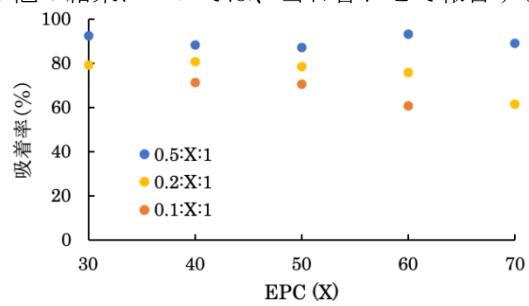


Fig. 2 仕込み比による吸着率の変化

1) 倉敷馨子, “令和3年度物質工学科卒業論文”

2)上原弓菜,“令和5年度物質工学科卒業論文”

1,3-dithiole-2-thione 環を有する有機ポリスルフィド系 正極活物質の合成と評価

物質工学科 5 年 梶原優月
(指導教員: 谷藤尚貴)

1. 緒言

近年、電子機器の急激な進化により、スマートフォン等のウェアラブル端末が生活の必需品となっている。その一方で、我々は充電量不足を日常的に感じている。これは、機器の技術進歩に対して電池の性能開発は遅れていることを意味している。負極を金属リチウム、正極を理論容量の高い有機材料に変更すると、電池の容量は大幅に改善可能であることがわかっているが、現在までコバルト酸リチウムに置き換わる実用的材料が 1991 年のリチウムイオン二次電池の実用化[1]以降、出現していない状況にある。そこで、新たな正極材料として理論容量 1672Ah/kg と正極活物質で最大の理論容量を有する硫黄が材料として注目されている。しかし、導電性が良くないことや、充放電サイクル寿命が低くなる特性は技術的に解消できない。そこで本研究では、1,3-dithiole-2-thione 環を有する有機ポリスルフィドに着目して、物質合成と評価を行うことにした。期待する機能としては、1) 革新的高容量動作、2) 芳香環に置換基を導入することによる HOMO-LUMO の調整を行うことで、放電動作時の電圧が調整可能になる、等が挙げられる。

2. 実験と結果

正極材料の合成は、チオスルホン酸エステルの合成、クロスカップリングによるジスルフィドの合成、ジスルフィド結合への加硫処理の 3 段階で行った。はじめに、基質となるジスルフィドとベンゼンスルフィン酸ナトリウムに対して、酸化剤としてヨウ素を添加することで、無溶媒クロスカップリング反応が起こり、チオスルホン酸エステルを生成した(図-1)。次に、得

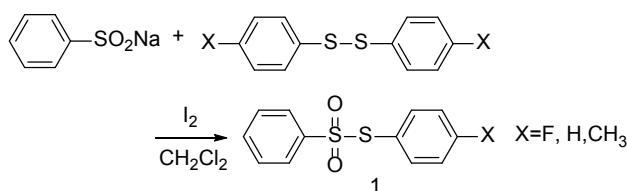


図-1. チオスルホン酸エステルの合成反応

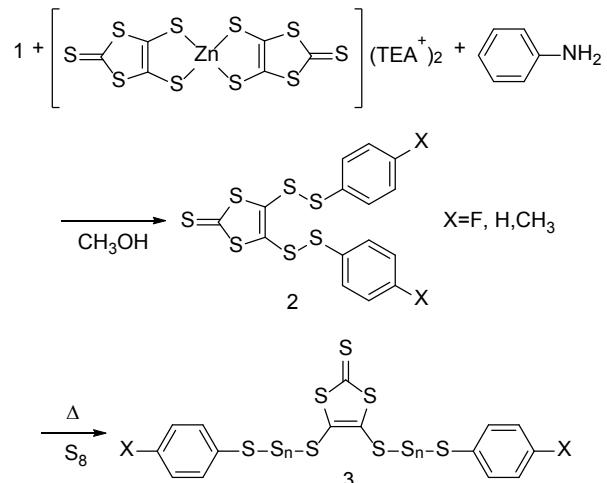


図-2. 有機ジスルフィドおよびポリスルフィドの合成

られた生成物に DMIT 亜鉛錯体を反応させることで、1,3-dithiole-2-thione 環を有するジスルフィドを合成した。得られたジスルフィドは、ジスルフィド結合 1 個に対して単体硫黄 S₈ を 1 分子の比率で仕込み、120°C 条件下における加硫処理を行った(図-2)。加熱処理を 2 週間行い、反応物に変化が無くなった状態で、カーボンブラック、PVDF を混合させた正極合材を作製して、液系のリチウム二次電池を作製して、充放電評価試験を行った。

2 の合成では、無溶媒反応を採用することにより、非対称ジスルフィド結合を形成する際に問題となっていた不均化物の生成を抑制することで、目的物を得ることができた。また、構造が分かっている分子について加硫反応を行い、有機ポリスルフィド 3 に誘導することによって、ジスルフィド結合に対して、電子の受け取り場所である硫黄-硫黄間の共有結合を増やした構造、どのように正極材料の高容量密度化を誘起するかのメカニズムが解明できると考えている。発表では、作製した正極活物質を導入したリチウム二次電池の充放電評価試験の結果についても報告する。

[1] 吉野彰, ぶんせき, 580-584(2013)

ルイス酸系官能基を導入した正極活物質による 液系 Li 二次電池の性能改善の試み

物質工学科 5 年 野村 瑠音
(指導教員: 谷藤 尚貴)

1. 緒言

近年、ウェアラブル端末や EV 等の開発技術が急速に進み、その機能は多様化・高度化している。その中で用いられる二次電池の性能が重要視されている。注目すべきポイントとしては、「どれだけ高密度で充電できるか」、そして、「同じ容量の中でどれだけ長く持つ電池になるのか」が挙げられる。現在の主流である、リチウムイオン二次電池は、リチウム炭素化合物(理論容量: 372Ah/kg)の負極と、リチウム遷移金属酸化物(理論容量: 140Ah/kg)の正極で動作する。現在、この正極の容量が電池の容量となり、それが制限要素になっているため、この部分の容量密度を拡張するための材料開発が進められている。無機系の電池材料は、サイクル特性に優れる一方で、理論容量は低く、将来的に大幅の容量増加は難しい。負極材料は金属リチウムを使用することで、容量増加が可能であるが、この大容量の負極に対応するための、高容量の正極材料の開発は進んでいない状況にある。本研究では、有機材料を電池の正極材料とする場合、耐久性に改善点があるため、新しい機能を導入した有機ポリスルフィドの新規開発を行うことを目標とした。具体的には、放電時において硫黄鎖の開裂時に、活物質の分散を抑制する目的でルイス酸官能基を導入[1]した、新規有機材料の合成を目指した。

2. 実験

本研究では、以下の 3 種類の反応基質 **1-3** のニトロ化を検討した。これらは、いずれも有機ジスルフィドを合成するための前駆体であり、有機ジスルフィドは、加硫処理によって有機ポリスルフィドに変換可能である (Scheme1)。

次に、正極材料にルイス酸性基を導入するために、正極活物質に直接ニトロ基を導入せずに、既存の正極活物質(有機ポリスルフィド)と 4-Nitro-p-terphenyl 等の多環芳香族のニトロ化分子を用いた。充放電評価時

Scheme1. 有機硫黄化合物のニトロ化

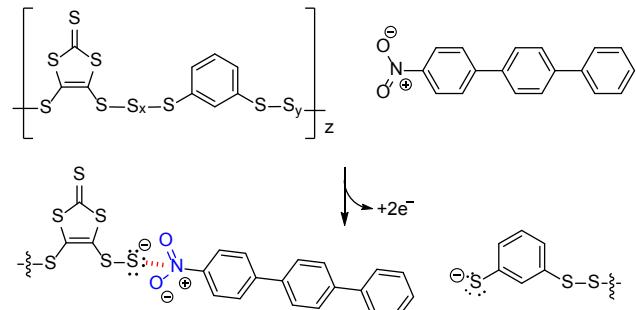
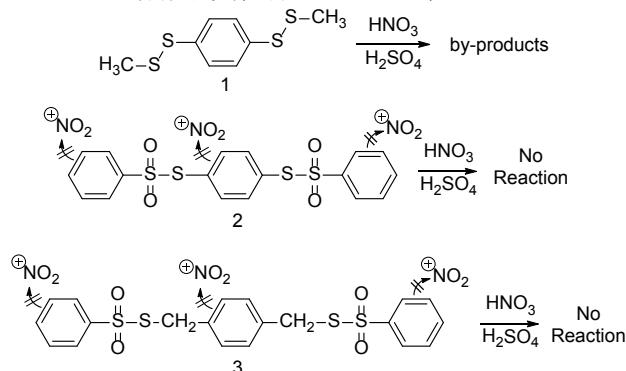


Figure 1. 充放電反応中における正極中でチオラートとニトロ基において予想される錯形成メカニズム

に生成したチオラートが、ルイス酸によって錯形成が生じる等の、正極材料として動作した際に良い効果が発現するかについて、検証を行った (Figure1)。正極材料の組成比としては、4-Nitro-p-terphenyl と有機ポリスルフィドをそれぞれ、1:1, 1:4, 1:9 で混合して、それを用いた正極薄膜を作製した後に、コインセルによる液系電池を作製して、充放電評価試験を行った。

3. 結果および考察

はじめに、正極活物質として使用予定の、有機ポリスルフィドの前駆体分子 **1** へのニトロ化を行ったところ、反応は速やかに進行したが、TLC で、目的物となる生成物のスポットは観測されず、水層の黄色着色により、ニトロ化生成物の存在が確認された。これは、基質の芳香族がニトロ化されることに加えて、ジスルフィド結合がニトロ化に用いる硝酸/硫酸系の溶液の強い酸化力により酸化されて、水溶性のスルホ基となり、水を加えた際に、生成物が水層に移動したと予想している。副反応を抑えるために、穏やかなニトロ化剤である硝酸アセチルも用いた反応検討も実施したが、目的物は得られなかった。次に、酸化剤に対して反応性が低い電子吸引性の官能基であるチオスルホン酸エステル ($-\text{S}-\text{SO}_2-$) を導入した分子 **2** でニトロ化を行ったが、この場合、ニトロ化が進行しなかった。そこで、ベンゼン環と $-\text{S}-\text{SO}_2-$ の間にメチレン基を導入することで、中央部の芳香族に電子効果が反映しにくい構造を有する **3** について、ニトロ化を試みたが、反応は進行しなかった。

次に、正極活物質として動作することが確認されている有機ポリスルフィドと、多環芳香族を有することで溶解性を抑え、ルイス酸性基を有する有機分子である 4-Nitro-p-terphenyl とを混合した正極材料に関して、充放電評価試験における容量維持率に与える影響について検討した。測定結果は、当日の発表で報告する。

Reference

[1] X. Liu, X. Wang, Z. Ye, Adv. Funct. Mater., **33**, 2302618 (2023)

1,3-dithiole-2-thione 環を導入したジスルフィド系 正極活物質の合成と評価

物質工学科 5 年 長谷川 日葵
(指導教員: 谷藤 尚貴)

1. 緒言

リチウムイオン電池は、現在まで 30 年以上電子機器の電源として用いられてきた主要な蓄電池である。近年の小型電子デバイスや EV 等の普及により、次世代型電子デバイスに装備するためには、現行の製品よりも小さく高容量な電池が求められている。具体的には、負極活物質として使用するリチウム金属の理論容量が 3860Ah/kg と十分な容量を有している一方で、現在正極活物質に使用されている、リチウム遷移金属酸化物は、実際に電池で使用する際に 140Ah/kg 程度となっており、この容量密度を大幅に増加可能にする化学物質の開発が求められている。本研究では 1,3-dithiole-2-thione 環を部分構造として有する新規ジスルフィド分子を、新規正極活物質候補として合成を試みた。期待する機能としては、1) 高容量動作が期待できる、2) 分子中に存在する水素が sp^2 炭素に結合していることから、充放電反応における硫化水素発生が抑制できる、3) 芳香環に置換基を導入することによる HOMO-LUMO の調整により、放電動作時の電圧が調整可能になる等、が挙げられる。既に、有機ポリスルフィドによる高容量動作は確認されている[1]が、難溶性のアモルファス構造であることから、機器分析による同定が困難であり、量子化学計算等の手法により、発現した機能と構造の相関を考察しにくうことから、分子構造を確認できる化合物による電池材料評価を行うことを目標として、合成研究を試みた。

2. 実験

有機ジスルフィドの合成は 2 段階で行った。共栓付試験管に、ジスルフィドとスルフィン酸ナトリウム、5mL のジクロロメタンに溶解、懸濁させた後に

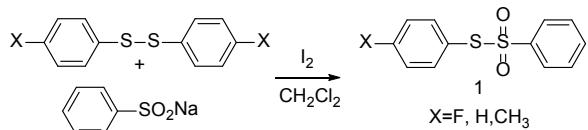


図-1. チオスルホン酸エステルの合成反応

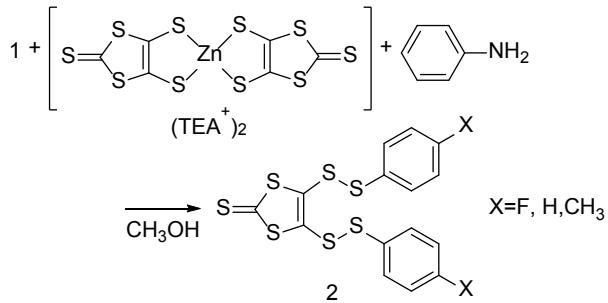


図-2. 1,3-dithiole-2-thione 環を部分構造として有するジスルフィド分子の合成反応

酸化剤としてヨウ素を添加して、試験管ミキサーで攪拌した。その後、30°Cに設定したドライサーモユニットで 2 日間反応させた（図-1）。反応物はジクロロメタン 50 mL 中で固体物を十分に砕きながら抽出した。この溶液を 5% チオ硫酸ナトリウム 50ml で中和した後に、有機層を飽和食塩水で 2 回洗浄して、無水硫酸マグネシウムで乾燥させた後に、溶媒を減圧除去すると、目的物のチオスルホン酸エステル **1** が得られた。次に、**1**、DMIT 垂鉛錯体、アニリンをメノウ乳鉢でメタノールを少量加えた懸濁状態で 1 時間半すり合わせた（図-2）。反応物はジクロロメタンで抽出しその後、溶媒を減圧除去した。この抽出物についてカラムクロマトグラフィーを用いて、目的物を単離した。得られた物質の構造は NMR および MS を用いて確認した。

3. 結果および考察

当初、ジスルフィド **2** の合成は、アセトン溶液に基質を溶解させて行ったが、目的物は得られなかった。しかし、1,3-dithiole-2-thione 環を有するジチオラート錯体と、チオスルホン酸エステルをほぼ溶媒無しの条件で無溶媒クロスカップリングを実施することで、生成後の分解反応を抑制し、目的物のジスルフィドを得ることに成功した。この分子を正極に導入した二次電池の充放電特性評価については、当日の発表で報告する。

[1] T. Shimizu, N. Tanifugi et al., *Polymers*, 15, 335(2022)

[2] T. Shimizu, N. Tanifugi et al., *Materials*, 17, 699(2024)

高分子ミセルの合成と光毒性効果

物質工学科5年 井勝凪咲
(指導教員: 穂間由幸)

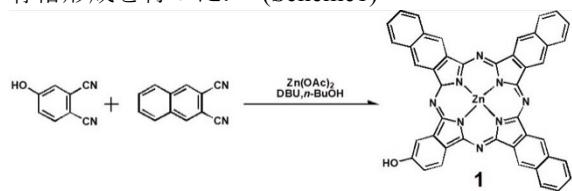
1. 緒言

癌治療法の一種である光線力学療法(Photodynamic therapy; PDT)は、比較的副作用が軽く患者への負担が少ないため、近年注目されている治療法である。PDTは光と光増感剤の光化学反応を利用することで、正常な細胞を傷つけにくく、低侵襲的な治療法である。

PDTには多くの利点がある一方で、いくつかの課題も存在する。その一つが深層部の癌への適用が難しい点である。光増感剤が吸収できる波長が短いと細胞透過性が低いため、十分な効果が得られない。また治療後に体内に残った光増感剤が太陽光などの光に反応してしまい、痒みや発疹を伴う光線過敏症を発症してしまう可能性がある。本課題を克服するために、ドラッグデリバリーシステム(Drug delivery system; DDS)を導入した。DDSとは体内での薬物分布を制御することで、薬理効果を最大限に高め、副作用を最小限に抑えることを目的とした技術である。癌細胞は、転移する性質があるため、正常組織に比べ血管が粗雑な構造をしている。その隙間を利用してすることで薬物が破壊されることなく癌細胞近傍まで到達することが可能になる。(EPR効果) 本研究では長波長の光を吸収することができるナフタロシアニンを光増感剤として、高分子ミセルに内包した。本発表では高分子ミセルの合成戦略と合成した高分子ミセルの各種物性評価を行ったので報告する。

2. 実験

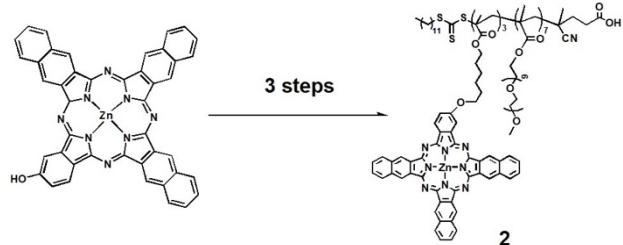
骨格となるナフタロシアニン **1** の合成では、4-ヒドロキシフタロニトリルと2,3ジシアノナフタレンを反応させ、酢酸亜鉛二水和物を作用させることで、環の骨格形成を行った。(Scheme1)



Scheme1 合成物 **1** の合成経路

リンカーの合成、高分子前駆体の合成を経て、POEGMA ブロック共重合体 **2** を合成した。

(Scheme2)



Scheme2 POEGMA ブロック共重合体 **2** の合成経路

3. 結果および考察

3-1. 一重項酸素発生能試験

化合物 **2** を用いて 416 nm の固定波長測定における光照射前後の吸光度を比較することにより、一重項酸素発生能を評価した。光源に 980 nm の赤色 LED ランプを用いた。

Table1 ブロック共重合体の量子収率の比較

	光増感剤 なし	光増感剤 あり
光照射前	3.4225	3.3882
光照射後	3.3884	3.3623
量子収率(ϕ)	0.00996	0.00764

N=5 サンプル濃度:0.5 mg/ml

Table1 の結果より、化合物 **2** の添加によって一重項酸素発生能が 1.3 倍に増加したことが確認できた。

3-2. 臨界ミセル濃度(CMC)測定試験

¹H NMR を用いて、化合物 **2** の CMC を評価した。詳しい結果については、当日の発表にて報告する。

3-3. 光細胞毒性試験

子宮頸癌 (HeLa) 細胞を用いて光照射処理の有無における細胞生存率への影響を評価した。MTT 法による細胞毒性評価を行った。結果として有意な毒性を持つことが示唆された。詳しい結果については、当日の発表にて報告する。

- 1) Uruma, Y.; Sivasamy, L.; Yoong, P-MY.; Onuma, K.; Onuma, Y.; Doe, M.; Osaki, M.; Okada, F. *Bioorg. Med. Chem.* **2019**, 27, 3279-3284.
- 2) 小幡 誠, 鹿島 鳥人, 廣原 志保, 日レ医誌(JJSLSM), **2023**, 44, 69-76.

物質工学科5年 小谷祐仁

(指導教員: 穀間由幸)

真空デシケーターの中に入れ乾燥させ、図のようなバイオプラスチックを得た。(Fig. 2)

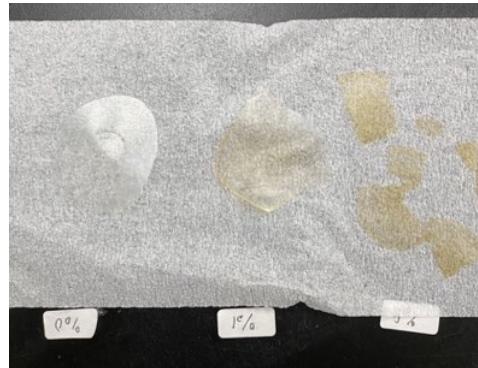


Fig. 2 バイオプラスチックフィルム

2-3 膨潤試験

作成したバイオプラスチックを 1 cm^3 に切り取り重さを図り(Fig.4)、その後水の中に 30 分間浸けた。その後表面の水分を拭き取り重量を測り、計測したデータから膨潤率を算出した。(式 1) (Fig.3)

$$\text{膨潤率} = \frac{\text{膨潤後の重量} - \text{膨潤前の重量}}{\text{膨潤前の重量}} \times 100$$

式 1 膨潤率

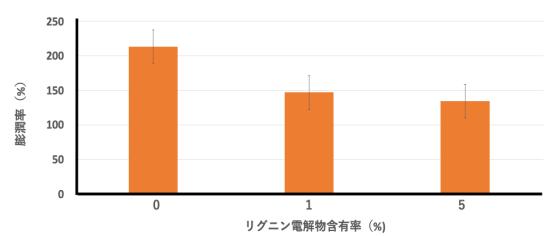
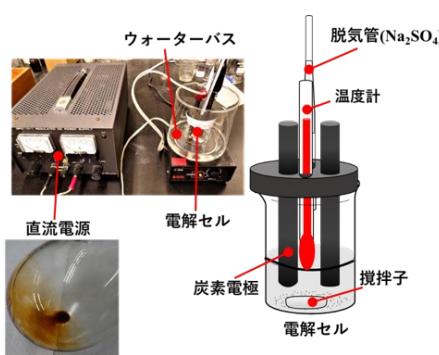


Fig. 3 膨潤試験結果

これはバイオプラスチック中の浸水部である米の割合がリグニン電解物の含有率が高いことにより低くなるためだと考察できる。また Mrithula 氏の文献によれば疎水性の物質を加えると膨潤率が低くなることを示しているので結果は妥当だと言える。³⁾また土壤生分解性試験及び、水接触角試験についてバイオプラスチックの作成に対して有用である結果を得た。詳しい結果については当日発表する。

参考文献

- 1) 米子高専物質工学専攻科特別研究 2023 年 小島翼
- 2) Y. Uruma, T. Kojima, H. Maekawa. Environ. Technol. Innov. 2024. submitted
- 3) Mrithula Shanmathy , Monalisha Mohanty Carbohydrate Polymer Technologies and Applications

酢酸エチルで抽出したリグニン電解物
Fig. 1 電解装置

2-2 バイオプラスチックの作成

米(コシヒカリ) 10 g を 1 L の水で 1 時間沸騰させ、すりつぶしガーゼで越した。また得られたリグニン電解産物を水に溶かし超音波をかけた。次いで、5 日間

1. 緒言

地球温暖化の進行に伴い、化石資源の利用から、再生可能なバイオマス資源への移行を検討する動きが高まっている。バイオマス資源には、植物や食品廃棄物などがあり、その 1 つが木質バイオマスである。

木質バイオマスの主要構成成分にリグニンがある。リグニンは天然高分子化合物で、分解後に芳香族原料に変換するなどの二次利用が期待されているが、構造が複雑で、他の構成成分と絡み合っていることから分解が難しく、リグニン利用の障害となっている。

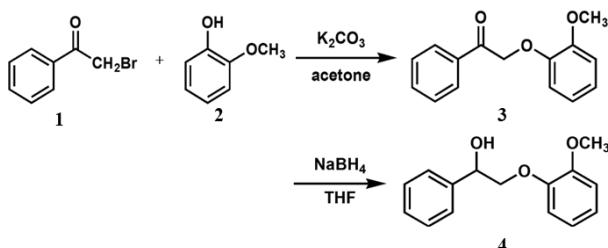
これまでにリグニン分解では、白色腐朽菌を利用した方法や金属電極を用いた電気分解などが研究されている。しかし、コストが高いなどの課題から、当研究室では炭素電極を使用した有機電解反応による分解の研究をしており、リグニンの β -O-4 結合を開裂させ、分解が可能であることを明らかにしている¹⁾。

本研究では電極を反応液に浸ける深さを変えて電解を行い、結果への影響について調べた。

2. 実験

2-1. リグニンモデルの合成

電気分解には、以下の合成経路で作成したリグニンのモデル化合物を使用した (Scheme 1)²⁾。



Scheme 1 リグニンモデルの合成

phenacyl bromide と guaiacol を反応させ、得られた 3 を水素化ホウ素ナトリウムで還元して 4 を収率 89 % で得た。

2-2. 電気分解

電解質に Tetraethylammonium *p*-toluenesulfonate, 溶媒に 5%MeOH-MeCN 溶液を使用し、リグニンモデル 200 mg に対して 0.2 A の定電流電解を 2.5 時間行

った。炭素電極を採用し、反応液に 1.2 cm, 2.4 cm 浸けた。

3. 結果および考察

電気分解に用いたリグニンモデルと得られた電解物の量を Table 1 に示す。

Table 1 粗生成物の収量

電極を 浸けた深さ	リグニン モデル	粗生成物
1.2 cm	210.9 mg	245.7 mg
2.4 cm	207.5 mg	198.6 mg

電気分解時に測定された電圧の値を Table 2 に示す。

Table 2 電圧の測定値

反応 時間	0 h	0.5 h	1 h	1.5 h	2 h	2.5 h
1.2 cm	14.4 V	13.4 V	13.6 V	14.5 V	21.4 V	26.5 V
2.4 cm	11.8 V	11.7 V	12.5 V	12.5 V	13.5 V	17.2 V

電解物の TLC は以下のようになった (Fig. 1, Fig. 2)。左から電解物、電解物と原料の重ねうち、原料を打って引き上げている。Rf 値は図の中に示す。

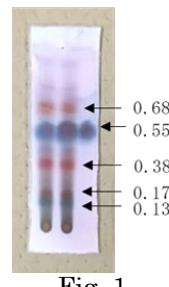


Fig. 1

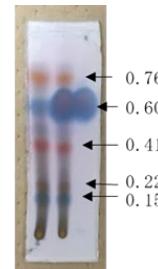


Fig. 2

1.2 cm の時の TLC 2.4 cm の時の TLC

Table 2 より、2.4 cm で反応部にかかる電圧が小さくなつたことが分かる。また、TLC の結果から、電極を浸ける深さを変化させても、得られる電解物の種類が大きく変わらないことを明らかにした。

- Y. Uruma, T. Yamada, T. Kojima, T. Zhang, C. Qu, M. Ishihara, T. Watanabe, K. Wakamatsu, H. Maekawa: *RSC Adv.* 13,(2023)17991-18000.
- 山田知宏、「有機電解反応におけるリグニンの効率的電解反応の開発」, 2020 年米子高専専攻科物質工学専攻卒業論文

物質工学科5年 山田諒祈
(指導教員:伊達勇介)

1. 緒言

日本では鶏卵由来の卵殻が廃棄物として大量に発生している。そのほとんどは再利用されず廃棄されているのが現状である。卵殻は一般的に多孔質構造であり、化学物質の吸着能を有するなど特異的な性質を有している¹⁾。壺内らにより、卵殻を添加した石こう板がホルムアルデヒドや微小粒子状物質の吸着に有効であることが報告されている。しかし、添加した卵殻粉末は粒度が考慮されていないため、諸条件を調整することで、さらに機能性を高めた石こう板を作製できる可能性がある。

そこで、本研究では住環境で使用される石こうボードへの応用を想定し、粒度を調整した卵殻粉末を添加した機能性石こうを作製し、匂い物質の吸着能を評価した。

2. 実験

卵殻から卵殻膜を分離せずそのまま用いた。卵殻を水洗いし 50°C 条件下の乾燥機で 3 日間乾燥した。乾燥後、フードプロセッサーで粉碎し、卵殻粉末を作製した。小型振動篩機を用いて目開き >2000、850、425、250、<250 μm の 5 段階にふるい分け、このうち、250 μm 及び 850 μm の粒度の卵殻粉末を石こう板の作製に供した。

半水石こう 100 g、蒸留水 75 g を混合し、十分に攪拌したものを型に流し込んだ。その後、温度 50°C、湿度 40% の条件下で 3 日間養生し、脱型することで石こう板（約 7 cm × 21 cm × 1.0 cm）を作製した。鶏卵粉末を添加した石こう板は、半水石こうの一部を鶏卵粉末に置き換えて作製した。卵殻の添加量は、半水石こうに対して 5~20%とした。

匂い物質の吸着能評価は、所定の大きさに切り出した試験片（約 7.0 cm × 3.0 cm × 0.6 cm）をガラス製デシケータに設置し、30 分毎に匂い物質の濃度を測定することで行った。対象物質をアンモニアとした。

3. 結果および考察

卵殻の粒度および添加量を変えた石こう板を作製した結果、全ての条件で作製可能であった。原料（半水石こう、卵殻粉末および蒸留水）の重さの合計を 100 として、得られた石こう板の重さを比較した。水分の蒸発により約 40% の重量減少が認められるが、卵殻粉末の添加量や粒度の影響はほとんど見られなかった。

アンモニア吸着試験の結果を図 1 に示す。卵殻を添加していない純石こう板ではほとんどアンモニアを吸着しなかった。一方で、卵殻が添加された石こうは 3 時間程度までアンモニアを吸着しており、アンモニア吸着能を有することが分かった。卵殻の主成分は炭酸カルシウム、卵殻膜はタンパク質から構成されている。アンモニアの吸着には、主に卵殻膜が影響していると考えられるが、現段階で詳細は分かっていない。殻含有率および粒度の違いによる吸着能の差、その他の匂い物質の吸着率については当日報告する。

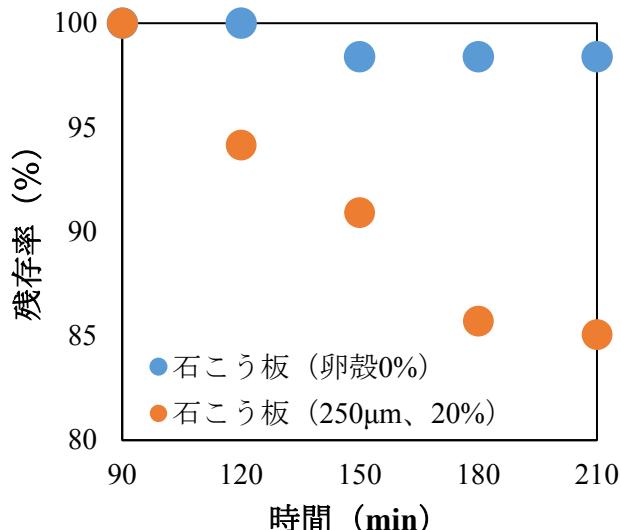


図 1 250 μm の卵殻粉末を 20% 添加した石こう板によるアンモニア吸着能の評価

1) N. Tanifuji, et al., Membranes, 13(1), 115 (2023).

2) K. Tsubouchi, et al., Sustainability, 16(7), 3050 (2024).

1. 緒言

金には多様な用途があり価格は年々上昇傾向であるにもかかわらず、鉄や銅などの金属に比べそのリサイクル率は十分ではない。そこで当研究室では、溶媒抽出法により金のリサイクル率を上げるために、金の抽出率を向上させる抽出剤の要件を探してきました。

これまでに、4 級オニウム塩の抽出平衡定数から、疎水性と抽出平衡定数が線形関係を示すことを明らかとしている。一方で、塩の疎水性が抽出平衡定数に相関すると仮定した場合に、その線形関係があらゆる骨格に対して適用できるかは、さらに詳細な検討が必要である。そこで本研究では、4 級塩とは骨格の異なる、カチオン性複素環式化合物を抽出剤として適用し、その抽出特性の評価を試み、疎水性との比較を行うことを主たる目的とした。

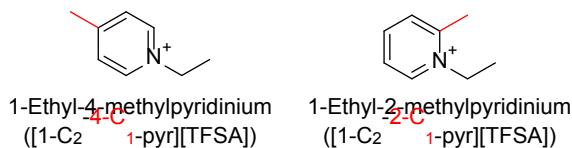


図 1 本研究で用いたイオン液体のカチオン構造

TFSA: bis(trifluoromethanesulfonyl)amide

2. 実験

本実験で Au(III) の抽出剤として用いる TFSA 塩は、前駆体の臭化物塩とのアニオン交換で得た。臭化物塩と Li[TFSA] とを混合し、10 回の純水洗浄を行い精製した。臭化物塩には 1-Ethyl-2-Methylpyridinium Bromide、1-Ethyl-4-Methylpyridinium Bromide を用いた。合成したイオン溶液は収率を求め、NMR 測定した。

水相は 1M の HCl に溶解した 100 ppm の Au(III) とし、有機相はジクロロエタンに溶解した 0.5-5 mM の任意の範囲の TFSA 塩として、溶媒抽出を行った。10 分の静置後、水相を分液し原子吸光分析を行い、スロープ解析した。結果から得られた抽出平衡定数を元に、分配比 ($D = [\text{Au(III)}]_{\text{org}} / [\text{Au(III)}]_{\text{aq}}$) を求めた。

3. 結果および考察

精製した TFSA 塩の収率は、[1-C₂-2-C₁pyr][TFSA] が 81.2% (収量: 8.12g)、[1-C₂-4-C₁pyr][TFSA] が 83.5% (収量: 8.35g) だった。

得られた生成物の ¹NMR スペクトルを図 2 に示す。

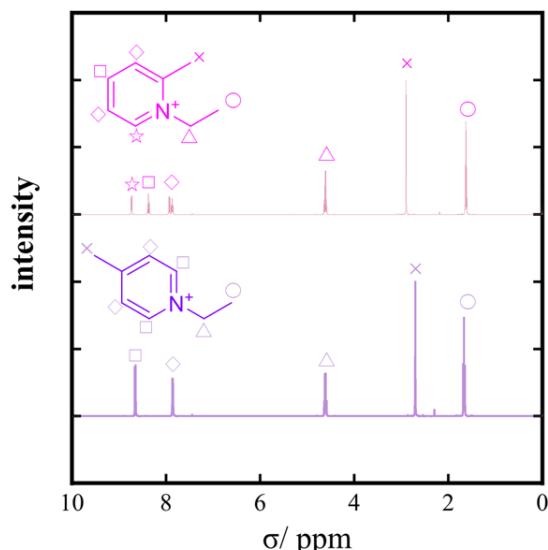


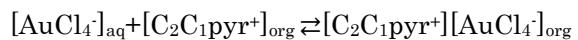
図 2 合成したイオン液体の ¹NMR

上: [1-C₂-2-C₁pyr][TFSA]

下: [1-C₂-4-C₁pyr][TFSA]

図 2 から、それぞれの合成物は、ChemDraw から推定される ¹NMR スペクトルと一致した。

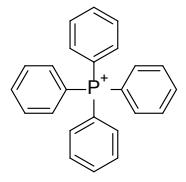
ピリジニウム塩を用いた溶媒抽出について、スロープ解析を行ったところ、濃度の対数と分配比の対数は線形関係を示し、また、その傾きはおよそ 1 の値を取った。このことから、Au(III) に対して、ピリジニウム塩の化学量論係数は 1 であることが分かった。したがって、ピリジニウム塩は、Au(III) との間で、1:1 の会合体を形成していることが示唆された。Au(III) は 1M 塩酸中では、[AuCl₄⁻] として存在していることが知られている¹⁾。従って、以下のような抽出平衡式が想定されることが分かった。



1) I. V. Mironov and E. V. Makotchenko, *Journal of Solution Chemistry*, 38, 725 (2009)

1. 緒言

これまで、4級オニウム塩を抽出剤として得られた抽出平衡定数 ($\log K_{\text{ex}}$) とシミュレーションから算出された抽出剤の分配定数 ($\log K_d$) との間に相関がみられた。このことから、疎水性を向上させることで、抽出平衡定数の向上が見込まれることが分かった。そこで、本研究では、カチオンのさらなる疎水性の向上を目的として、フェニル基を有する TFSA 塩をアニオン交換から得て、Au(III)に対する抽出特性を評価した。



tetraphenylphosphonium

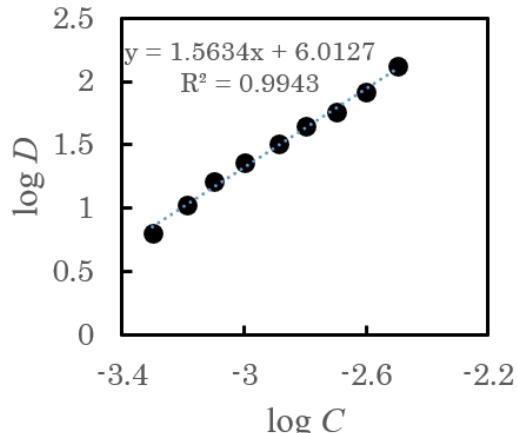
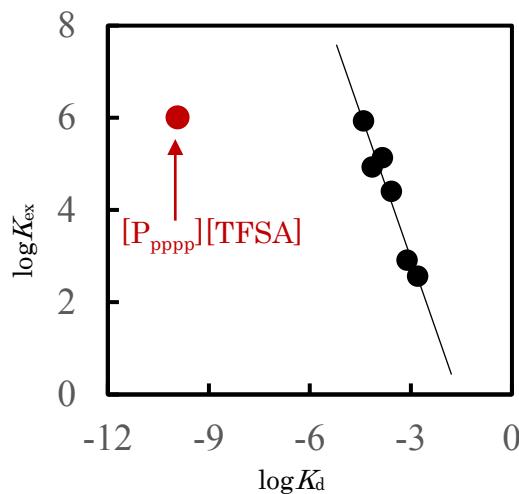
図 1 合成したイオン液体のカチオン構造

2. 実験

TFSA 塩は、Phosphonium Bromide と LiN(SO₂CF₃)₂(Li[TFSA])とを、純水中で混合して得た。その後、10回の純水洗浄で精製を行い Lithium Bromide を除去した¹。溶媒抽出特性はジクロロエタンを希釈材として用いて、合成物を種々の濃度に調製し、分配比(D)の濃度依存性を測定した。抽出条件は、A/O = 1.0 とし、室温のもとで、ダイレクトミキサーで 10 分間攪拌した。10 分間の静置後、水相を分取し、UV-vis 測定と原子吸光測定から水相濃度 ($[M]_{\text{aq}}$)を決定した。また、物質収支から、抽出前の水相濃度と抽出後の水相濃度の差分を有機相濃度 ($[M]_{\text{org}}$)として、分配比 ($D = [\text{Au (III)}]_{\text{org}} / [\text{Au (III)}]_{\text{aq}}$)を算出した。

3. 結果および考察

合成した TFSA 塩の分配比の抽出剤濃度依存性を図 1 に示す。0.5mM から 5mM 程度の濃度範囲において、抽出剤濃度の対数と分配比の対数に線形関係が見られた。また、 $\log K_{\text{ex}}$ は 6 に達したことから、疎水性を高めることで、抽出特性が向上するという仮説を支持する結果が得られた。また、スロープ解析の結果から、 $n = 1\text{-}2$ であった。このことから、金属と 1:1

図 1 [P_{pppp}][TFSA]を抽出剤とした
スロープ解析結果図 2 $\log K_d$ と $\log K_{\text{ex}}$ の関係

ないし、1:2 で会合体を形成していると考えられる。

次に、抽出平衡定数と抽出剤の分配定数の関係を図 2 に示す。計算した抽出剤の分配定数から、きわめて疎水性が高いことが分かった。既存の結果と併せてプロットすると、線上には乗らなかったが、疎水性が高いほど抽出平衡定数が高いという結果とは矛盾しなかった。

1) K. Tsunashima and M. Sugiya, *Electrochemistry*, 75, 734 (2007)

カチオン性抽出剤を用いたAu(III)の溶媒抽出と カウンターアニオンの影響の解析

物質工学科5年 安田琉那
(指導教員: 土田裕介)

1. 緒言

金の利用用途は、宝飾品、集積回路の電子部品、歯科素材など様々な用途で用いられている。また、金の価格推移の観点から、価格が安定しているとはいひ難く、リサイクルが重要だといえる。

貴金属の湿式製錬プロセスにおいて、その多くを溶媒抽出が占めている為、溶媒抽出試薬の最適化が重要であると考えられる¹⁾。

これまでに我々は、イオン液体のアニオン成分をTFSAに固定して検討を行ってきたが、そのカウンターアニオンの影響も無視できない。そこで、これまで合成してきたカチオンのシリーズについて、FSA型のイオン液体を新たに合成し、抽出平衡定数の比較を行った。

2. 実験

FSA塩は、Phosphonium Bromide、ammonium BromideとPotassium Bis(fluorosulfonyl)amide(K[FSA])とを、純水中で混合して得た。その後、3~10回の純水洗浄による精製を行い、ハライド塩を除去した²⁾。溶媒抽出特性は、dichloroethaneを希釈材として用いて、合成物を種々の濃度に調製し、分配比(D)の濃度依存性を測定した。抽出条件は、A/O = 1.0とし、室温のもとで、ダイレクトミキサーで10分間攪拌した。10分間の静置後、水相を分取し、原子吸光測定から水相濃度($[M]_{aq}$)を決定した。また、物質収支から、抽出前の水相濃度と抽出後の水相濃度の差分を有機相濃度($[M]_{org}$)として、分配比($D = [Au(III)]_{org}/[Au(III)]_{aq}$)を算出した。

3. 結果および考察

TFSA塩及びFSA塩に関する、分配比の抽出剤濃度依存性をFig. 1に示す。いずれも、0.5mMから5mM程度の濃度範囲において、抽出剤濃度の対数と分配比の対数に線形関係がみられた。また、FSA型イオン液体のほうがその抽出平衡定数が大きいことが分かつ

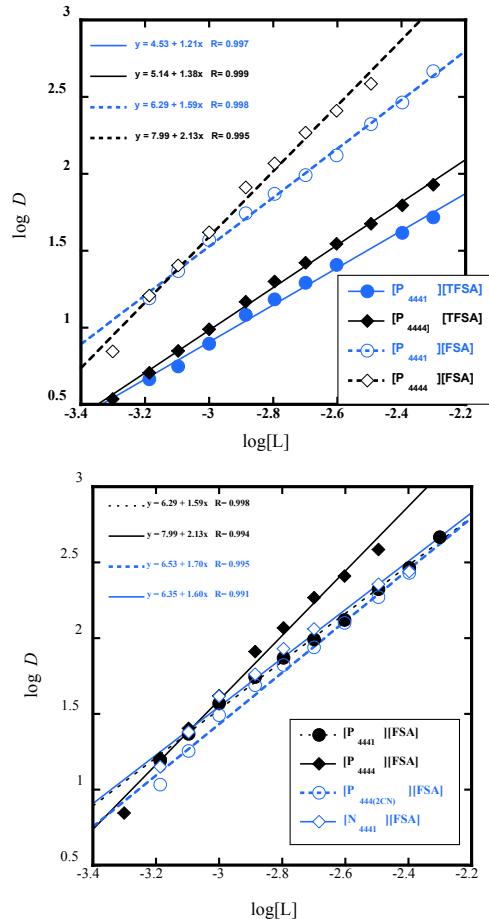


Fig. 1. Results of the slope analysis using various onium salts as extractants.

Top graph: Comparison of TFSA and FSA anions
Lower graph: Comparison of substituents

た。また、種々のFSA塩に関する、分配比の抽出剤濃度依存性を比較すると、シアノ基の導入によって、抽出平衡定数が低下した。これは、シアノ基の導入が抽出剤の疎水性の低下を招いたためであり、これまでの傾向とも一致している。一方で、ホスホニウムカチオノンとアンモニウムカチオノンを比較した際に、アンモニウムカチオノンの方が、高い抽出平衡定数を示したという、これまでと逆の傾向も見られた。

- 1) U.S. Department of the Interior, MINERAL COMMODITY SUMMARIES 2023
- 2) K. Tsunashima and M. Sugiya, *Electrochemistry Communications*, 9, 2353 (2007).

クロモトロープ酸/層状複水酸化物複合体を利用したホウ素センシング材料の作製と評価

物質工学専攻2年 吉田花梨
(指導教員:伊達勇介)

1. 緒言

ホウ素は、ガラスや磁石の原料、殺虫剤の有効成分などとして広く使用され、私たちの生活に欠かせない物質である。人間には比較的無害である一方で、植物や昆虫などの特定の生物に対する毒性が高く、適切な管理が必要である。このようなホウ素を現場で迅速かつ簡易的に分析する場合、簡易評価法が用いられる。ただし、これらの手法は正確性に劣り煩雑な前処理が必要となる場合もある。

本研究では、高い陰イオン交換容量を持つ粘土鉱物の一種である層状複水酸化物(LDH)を用いてLDHに比蛍光試薬であるクロモトロープ酸(CTA)^{1,2)}を複合化させることで溶存ホウ素を高感度で検出する新規センシング材料の創製を目的とした。

2. 実験

$Mg/Al=3$ の炭酸イオン型 Mg-Al 系 LDH(CO_3^2- LDH)を 0.5 g、メタノール 250 mL を三口フラスコに入れ攪拌した。窒素流通下で酢酸を LDH の陰イオン交換容量(AEC)に対して 150% 加え、酢酸イオン型 LDH(AcO-LDH)を合成した。続けて CTA を 0.001~150% 加え、20 時間攪拌し CTA(0.001~150)/LDH 複合体を合成した。同様に AcO-LDH を調製し、AEC に対して 0.001~150% の CTA、150% の C_4S を添加し、CTA(0.001~150)/ C_4S /LDH 複合体を合成した。

CTA/LDH と CTA/ C_4S /LDH 複合体の構造評価には、X 線回折測定装置およびフーリエ変換赤外分光光度計を用いた。ホウ素検知能の評価を、ホウ酸水溶液を添加した複合体の 3 次元蛍光スペクトル(EEM)により行った。EEM 測定には、分光蛍光光度計を用いた。

3. 結果および考察

CTA/LDH 複合体の XRD 測定の結果、CTA の添加量に関係なく、 d_{003} 値は 0.78 nm から 1.1 nm 程度まで增加了。これは LDH の層間に CTA が挿入され層間の拡張が起きたことを意味し、目的とする複合体が作製できたとことを示唆している。CTA/ C_4S /LDH 複合

体では、CTA 添加量が少ないと、 C_4S のみを添加した C_4S /LDH 複合体と d_{003} 値に違いがなく、層間距離は C_4S による影響が支配的であった。しかし、CTA を 10% 以上添加すると層間距離が減少した。これは CTA が多価イオンで LDH に対し選択性が高く³⁾、層間イオンとして C_4S よりも優先したため考えられる。

ホウ酸水溶液を添加した CTA/LDH および CTA/ C_4S /LDH 複合体の EEM 測定を行い、蛍光極大を示した 400 nm における蛍光強度を比較した。結果を図 1 に示す。合成した複合体の中で、CTA(0.1)/LDH 複合体が最も強い蛍光発光を示した。CTA の凝集による消光を防ぐために C_4S を複合化した CTA/ C_4S /LDH 複合体では、蛍光強度が CTA/LDH 複合体よりも低かった。これは C_4S の導入により、ホウ酸の層間への侵入が阻害されたことや、CTA-ホウ酸錯体の形成が阻害されたためと考えられる。

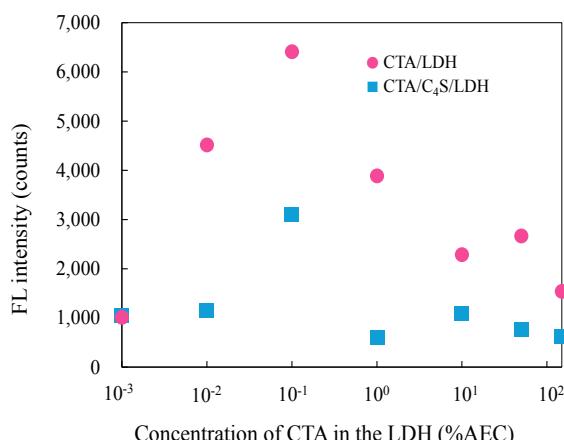


図 1 CTA 濃度の異なる CTA/LDH および CTA/ C_4S /LDH 複合体の蛍光強度の比較

謝辞 本研究は JSPS 科研費 JP23K13432 の助成を受けたものです。

- 1) H. James, G. H. King, *Automation in Analytical Chemistry*, Mediad Inc., New York, (1966).
- 2) 本水ら, 分析化学, p.458 (1983).
- 3) 成田榮一, 表面技術, 44(9), p.722 (1993)

1. 緒言

近年、疎水性イオン液体単独で、貴金属元素を溶媒抽出する事例が報告されている¹⁾。しかしながら、疎水性と表現されるイオン液体も、程度の差はあるが、水との接触によって、水相への流出が避けられない。このことから、イオン液体単独系溶媒抽出における、疎水性のスクリーニング手法の検討は重要である。これまでに当研究室では、単純なアルキル鎖を有するオニウム塩を用いて、Au(III)の抽出特性を調査してきた。その結果、原則としてイオンサイズが大きいほど、抽出平衡定数が大きくなる傾向を確認している。そこで本研究では、実験から得られた抽出平衡定数と、計算から推定した疎水性の大小関係を比較し、抽出平衡定数と疎水性の関連性について検討した。

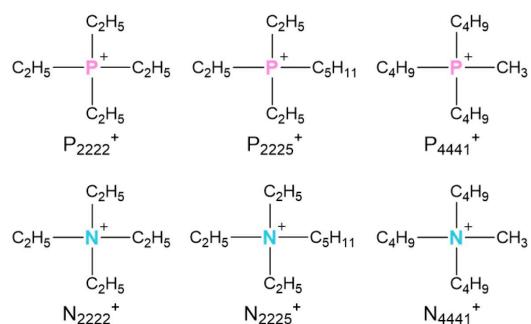


Fig. 1 Structures of the cations considered in this study

2. 計算

イオン液体の前駆体は市販品を購入し、精製せずに用いた。臭化物塩と Li[TFSA]とを、純水中で反応させたのち、dichloromethane で抽出し、純水洗浄による精製を行い、lithium bromide を除去した。硝酸銀を用いて、ハロゲン残渣が検出されないことを確認した。

溶媒抽出試験は、100ppm の Au(III)溶液を水相に用いた。有機相は、1,2-Dichloroethane を希釀剤として用い、種々の抽出剤濃度に調製した。A/O = 1 の条件で、10 分間、ダイレクトミキサーで攪拌し、溶媒抽出を行った。溶媒抽出後の水相濃度を原子吸光分析から算出し、有機相濃度は溶媒抽出前の金属濃度と水相濃度の差から算出した。

分子モデリングは、GAUSSIAN16 を用いて、PM7

レベルで簡易的に構造を最適化した後、COSMOconf を用いて構造探索を行った。得られた構造について、TZVP レベルで、TURBOMOLE を用いて σ プロファイルを算出した。得られた σ プロファイルに基づき、COSMOtherm から、分配定数を計算した。

3. 結果および考察

いずれのカチオン種においても、抽出剤(カチオン種)と Au(III)とが、1: 1 の会合体を形成して有機相に抽出されていることが示唆された。本実験条件において、Au(III)は $[AuCl_4]^-$ として振る舞うことが知られているため、カチオンとアニオンが電荷を中和する形で、有機相に抽出される機構が考えられる²⁾。また、カチオンの式量が大きいほど、抽出平衡定数が大きくなるという、一般的な傾向が見られた。また、Fig. 2 より、得られた抽出平衡定数の対数と、計算から算出した分配定数の対数をプロットすると、線形関係が認

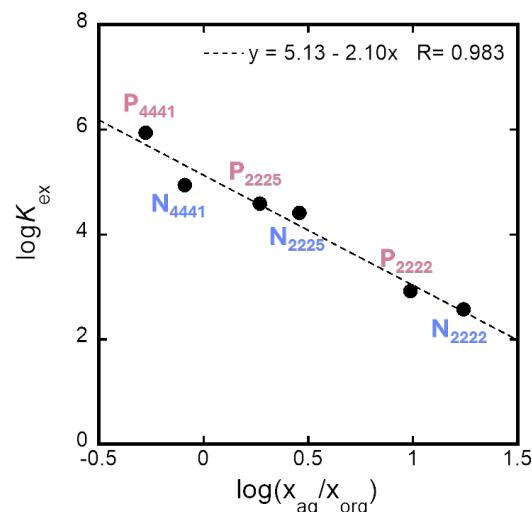


Fig. 2 Relationship between the logarithm of the distribution ratio of extractants calculated using the COSMO-RS and $\log K_{\text{ex}}$ calculated based on the experimental values.

められた($R = 0.983$)。このことから、①COSMO-RS から算出された分配定数が半定量的に用いることができる。②相互作用が十分に担保されたイオン対型溶媒抽出において、近似的に分配定数から抽出平衡定数がスクリーニングできるケースがあることが示唆された。

1) J.-D. Chai and M. Head-Gordon, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 10, 6615 (2008).

NQRによるクロラニル酸塩およびMOFにおける水素結合の観察

物質工学専攻科2年 高橋琳士
(指導教員:田中晋)

1. 緒言

近年、固体試料や吸着物などの分子運動や分子構造を観察するために固体核磁気共鳴(NMR)が広く使用されるようになってきた。固体NMRは、固体状態のまま非破壊で測定できること、緩和時間やスペクトルによって詳細に分子運動などを解析できると言った利点がある。しかし、化合物中の水素結合については固体NMRでの観測が難しい。これは、水素結合における¹H核の信号が弱いこと、緩和時間が非常に長いことが原因である。この解決には核四極子共鳴(NQR)を用いることができる。NQRは共鳴周波数の温度変化などから、水素結合の動的変化を鋭敏に読み取ることができる¹⁾。

NMRが強力な磁場中で原子核のエネルギー準位の分裂を生じさせるのに対し、NQRでは、磁場がなくてもこれらが分裂している核四極子(例えば¹⁴N, ³⁵Cl核など)を測定対象としている。電磁石を必要としないため、装置は比較的安価で、設置床面積も2m²もあれば事足りることから、導入しやすい機器と言える。

私は、米子高専へ3年前に導入されたパルスNQR装置の安定稼働を目指して試行実験を行ってきた。NQR測定事例としては、クロラニル酸(ChA、図1)がピリジン類などと形成する水素結合の観察が多数報告されている。本研究ではこれらを参考に、ChAが2-エチルイミダゾール(2EtIm)とつくる会合体における水素結合の観測をNQRで行うことを目的とした。また、クロラニル酸がとアルミニウムと形成する金属有機構造体(MOF)についても、NQRによってその形成の有無を検出できないか調査した。

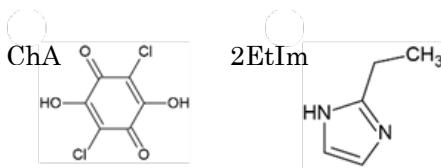


図1. ChAと2EtImの構造式

2. 実験

ChAと2EtImをメタノール中で等モル混合後、4時間攪拌し、沈殿物を汎別して塩化カルシウム共存下の減圧デシケータ内で3日間乾燥させ固形物を得た。これをアセトニトリルに溶解し、不溶物をろ別した後、溶媒を減圧留去してクロラニル酸-2エチルイミダゾール塩(ChA-2EtIm)とした。

ChA、AlCl₃·6H₂O、N,N-ジメチルホルムアミドを混合し、120°Cで12時間加熱した後、得られた固形

物をろ別し、空気中で乾燥してクロラニル酸系アルミニウムMOF(ChA系Al-MOF)とした。

これら合成物、およびその原料についてTG、DSC、XRD、³⁵Cl NQR測定などを行った。

3. 結果および考察

合成したChA-2EtImについては、原料とは明確に異なるXRDパターンのみ観察されたため、新たな結晶構造が形成されていることが確認できた。FT-IRスペクトルでは、ChAで3235cm⁻¹に見られた-OH伸縮に帰属できる吸収ピークが、ChA-2EtImでは観測されなかった(図2)ことから、ChAの-OH基が水素結合の形成に関与していることが分かった。³⁵Cl NQR周波数測定では、2本のピークが観測されたことから、電場勾配の異なる2種類の³⁵Cl核を生じる錯体の形成が示唆された。

ChA系Al-MOFについては、XRDパターンに原料に見られた鋭いピークが消失し、ブロードなピークのみとなったことから、アモルファス状態にあることが分かった(図3)。NQR測定の結果を含め詳細については当日発表する。

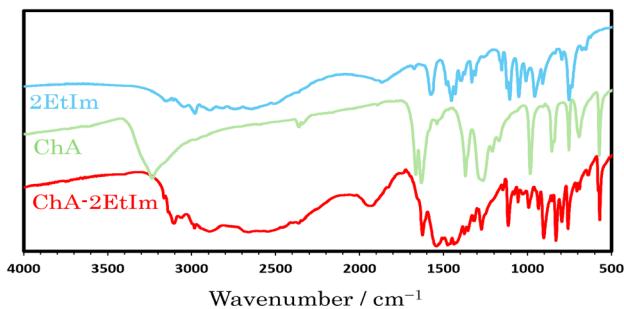


図2. ChA-2EtImおよび原料のIRスペクトル

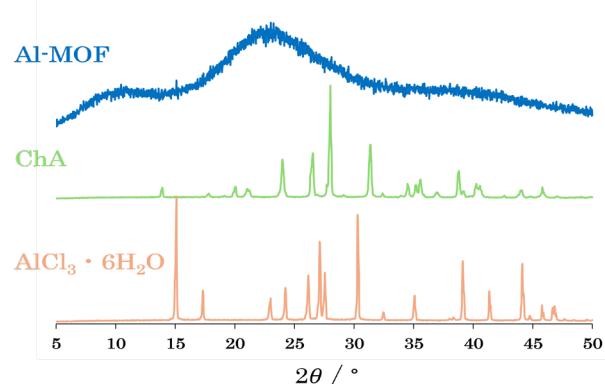


図3. ChA系Al-MOFおよび原料のXRDパターン

1) T. Nihei et al., Chem. Phys. Lett., 329, 7(2000).

室温で Rotator 相を形成するイオン結晶の探索

物質工学専攻 1 年 谷口駿太
(指導教員: 田中晋)

1. 緒言

近年、有機柔粘性イオン結晶 (OIPC) が電池の新たな固体電解質として注目され、盛んに研究されている。OIPC は一見すると固体状態にあるが、内部でイオンが自己拡散する固液中間相を形成している。OIPC によく似た中間相をもつ化合物に、有機 rotator イオン結晶 (OIRC) がある。前者が主として球状のイオンから構成されるのに対し、後者は棒状のイオンによって形成される¹⁾。

OIPC に比べると OIRC の応用研究はほとんど進んでいない。この一因として、多くの rotator 相が室温以上の高い温度域で形成されているため、室温での利用や実験が困難であることが挙げられる。例えば、塩化ドデシルアンモニウムの rotator 相は、72–183°C で形成される。これは、アルキル鎖が長く分子量が大きいことに加え、イオン結合の結合力が強いためである。

本研究では、よりイオン結合の力が弱いイオンの組み合わせを用いて、室温付近を含むより広い温度域で rotator 相を形成する OIRP の探索を目的とした。ここでは、陽イオンに、トリメチルドデシルアンモニウムイオンもしくはドデシルアンモニウムイオンを用い、陰イオンには OIPC で報告例の多い、ビス(フルオロスルホニル)イミド(以下 FSI と記す)やビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド(以下 TFSI と記す)、ジシアナミドイオン、酢酸イオン(以下 OAc⁻と記す)を用いた。

OIRC には、棒状イオンがラメラ型の二重層状構造を形成し、イオンが層の面に沿って二次元的な自己拡散をする異方性をもった固体電解質となるなど、ユニークな特徴がある。また、棒状イオンは自身の長軸周りを一軸回転運動している。これら分子運動モードの特定には特に固体 NMR が有用である。本研究では、固体 NMR スペクトルの線幅などを観測して rotator 相形成の有無を判別した。

2. 実験

塩化ドデシルトリメチルアンモニウム水溶液とリチウムビス(フルオロスルホニル)イミド、もしくはビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミドの水溶液を等モルで混合し、得られた固形物を沪別し、それぞれ [DTA][FSI]、[DTA][TFSI] 試料とした。これらの試料は、アセトン:エタノール混合溶液を用いて再結晶を行い、五酸化ニリン共存下の減圧デシケーター内で乾燥させた。ドデシルアミン酢酸塩[DA][OAc]について市販品を用いた。

これらの試料について DSC、XRD、¹H NMR スペクトル線幅の二次モーメント M_2 、スピニ格子緩和時

間 T_1 、¹³C static NMR スペクトル、交流インピーダンスなどの測定を行った。

3. 結果および考察

[DTA][FSI]、[DTA][TFSI] および [DA][OAc] の DSC 測定では、昇温過程でそれぞれ 47.7, 33.8, 67.2°C で熱吸収が見られ、肉眼観察によってこれらの温度が、いずれも融点であることが確認できた。[DTA][FSI] では、融点直下に複数の熱吸収が観測されたため、ここでは、それぞれの固相を高温側から固相 I、II、III とする。熱吸収のピーク面積から、融解エンタロピー変化 $\Delta_{mp}S$ は、[DTA][FSI]、[DTA][TFSI]、[DA][OAc] で、それぞれ、58.8, 84.16, 13.8 kJ K⁻¹ mol⁻¹ となった。 $\Delta_{mp}S$ が 20 J K⁻¹ mol⁻¹ 以下のとき、融点直下で固液中間相が形成されやすいことが報告されている²⁾ が、[DTA][FSI]、[DTA][TFSI] の値は非常に大きく、中間相を形成しにくい状態にあると言える。

$\Delta_{mp}S$ が比較的小さかった [DA][OAc] について、¹H 固体 NMR の M_2 を共鳴周波数 60 MHz で観測した FID の線形から求めたところ、20–70°C の融点直下の固相で 0.15 から 0.22 mT² の比較的大きな値となった。¹H –¹H 間の双極子相互作用を考慮して計算した一軸回転運動での M_2 は 0.08 mT² 程度なるため、[DA][OAc] の最高温固相では、一軸回転運動が励起されておらず、rotator 相となっていないことが分かった。詳細については当日発表する。

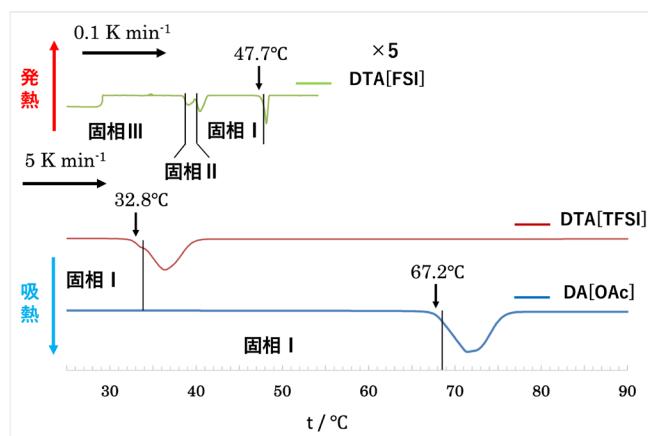


図 1. 各試料の DSC 曲線

- 1) S. IWAI et al., *Can. J. Chem.*, **66**, 1961(1988).
2) J. Timmermans, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **44**, 17 (1935).

20

拡散反射測定によるナノカーボン等の吸収スペクトル測定法の検討

物質工学科5年 隅田蓮人
(指導教員: 谷藤尚貴)

1. 緒言

拡散反射測定法とは、固体試料に光を照射して、試料表面で散乱された反射光の光量を測定することで試料の分光特性を解析する方法である。近年、ナノカーボン材料は、その独自の電子的特性や光学的応答特性により、さまざまな機能性材料やデバイスの開発において重要な役割を果たしている。ナノカーボンには、フラーレン、カーボンナノチューブ(CB)、グラフェンなど、広範な π 電子系を有する材料が含まれる。これらの材料は優れた光学的および電子的特性を示す一方で、溶媒中での分散性が低く、従来の溶液分光測定手法では特性評価が困難な場合が多い[1]。特に、これらの材料における広い π -電子系は強い光吸収を示し、測定における課題の一因となっている。このため、ナノカーボンの分光特性、特に π -電子系に由来する吸収バンドを正確に測定するためには、測定条件の慎重な最適化が必要不可欠である。本研究では、ナノカーボン材料の吸収スペクトル測定における課題を克服するために、拡散反射測定法における測定条件の最適化を試みた。

2. 実験

市販のカーボンブラック、カーボンナノチューブ(单層・多層)、カーボンナノチューブ、カーボンナノホーン、と白色粉末を分散剤として添加して、自動乳鉢で一定時間すりつぶし混合を行い、測定用の試料とした。拡散反射測定では、分散剤を用いてベースライン測定を行い、その後、ナノカーボンと分散剤を混合した試料の測定を行った。

3. 結果および考察

スペクトラロンを標準試料として、カーボンブラック(TOKABLACK#5500)の拡散反射測定を行うと、吸収スペクトルにピークはほとんど現れなかった。これは、全波長において吸収強度が強くなり、吸収

強度の差が現れなかつたことが理由であると予想した。そこで、赤外吸収スペクトルの錠剤成形法を参考にして、ナノカーボンと白色で拡散反射を示すテフロン粉末を分散剤として混合し、ナノカーボン含有率を1%とした試料の拡散反射測定を行うと、紫外領域に吸収極大が観測された(図-1)。さらに、ナノカーボン含有率約0.3%まで薄めた試料では、350nmから800nmの領域にカーボンブラックの成分であるグラフェンの π -電子系に由来する吸収バンドが観測された(図-2)。これは、テフロン粒子表面に適度にカーボンブラックが分散したことにより、カーボンブラックに入射した光由來の拡散反射光の光量が、測定装置が吸収強度変化を検出するための適切な条件に適合したことが理由であると予想している。

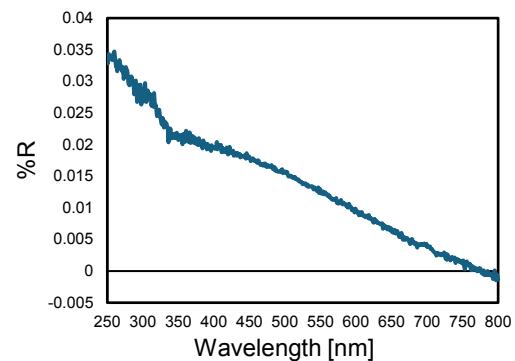


図-1. CB : テフロン=1:99 の拡散反射スペクトル

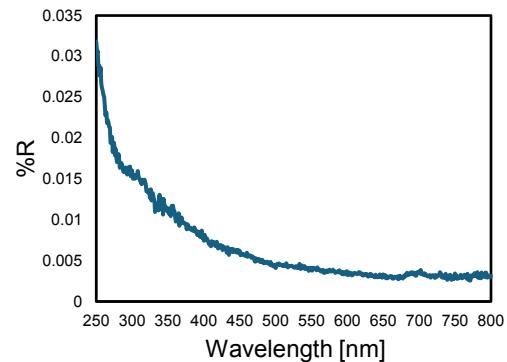


図-2. CB : テフロン=1:299 の拡散反射スペクトル

[1] a)長田, 垣花,炭素, 228, pp.174-184(2007). b)塩山, 炭素, 247, pp.59-61(2011).

UV クリームの真の吸収スペクトル

を調べるための測定条件の最適化

物質工学科 5 年 山根 巧嵩
(指導教員: 谷藤 尚貴)

1. 緒言

太陽光に含まれる紫外線を過剰に浴びることは、皮膚の老化、日焼け、シミ、さらには皮膚がんの原因となる。そのため、日焼け止めを皮膚に塗布する行為は、上記の問題を防ぐために必要な作業と言える。日焼け止めの性能は、紫外線 B 波を防ぐ効果を表す指標の SPF と、紫外線 A 波を防ぐ効果を表す指標の PA による評価で決められる[1]。しかし、これらを算出するためには、人肌に対して人工的に日焼けを起こし、評価する必要がある[2]。そのため、コストが高く、身体への高負荷になるといった課題が残されている。そこで本研究では、相対拡散反射測定法による紫外可視分光を用いて、手軽に日焼け止めを分析できる手法の開発を試みた。

2. 実験

はじめに、市販化粧品の中で、SPF や PA の表示がある 27 種の日焼け止め製品を購入して、原液について、紫外可視領域の相対拡散反射測定を行った。次に、各対象試料と、分散させるための粉末として、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE), 高密度ポリエチレン (HDPE), ポリメタクリル酸メチル (PMMA), それぞれの粉末を加えて、乳鉢で良くすりつぶして、1-50 倍に分散させたペースト状または粉末状の測定試料に対して、相対拡散反射測定を行った。

3. 結果および考察

紫外線吸収剤、散乱剤の両方を使用した日焼け止めミルクについて、それぞれの分散剤で 1 : 49 の割合で混合して、50 倍に分散させた条件で測定を行った。使用した分散剤別のスペクトルを示す。PTFE (図-1)・HDPE (図-2)を分散剤としたものと、PMMA(図-3)を分散剤としたものでは、極大ピークの数に違いが生じた。これは、分散剤の有する極性の違いによるものではないかと考えている。発表では、他に、測定試料に光照射することで生じたピーク変化について検討した結果も併せて報告する。

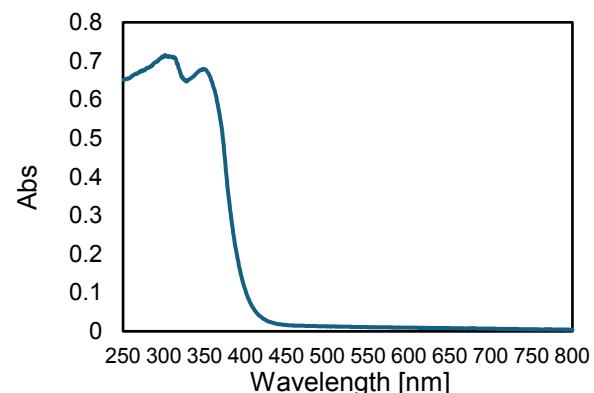


図-1. 日焼け止めミルク／PTFE(50 倍に分散)

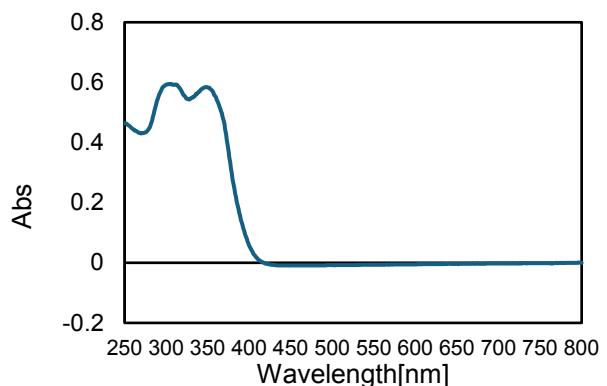


図-2. 日焼け止めミルク／HDPE (50 倍に分散)

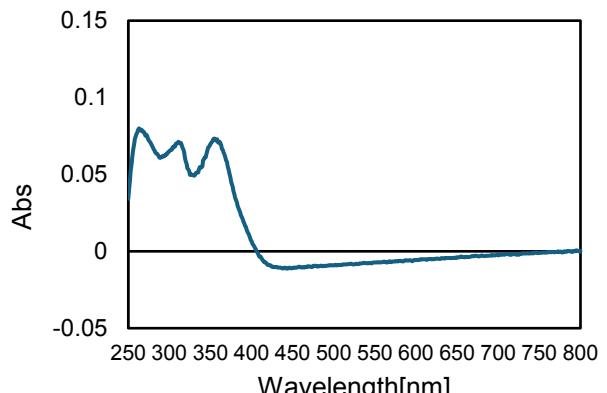


図-3. 日焼け止めミルク／PMMA (50 倍に分散)

[1]坂井章人, 最新化粧品・ヘルスケア講座 (第 II 講),

84(9), pp.329-334 (2011)

[2]日本化粧品工業連合会 SPF 専門委員会, *J. Soc. Cosmet. Chem. Jpn.*, 26 (3) 207-214 (1992)

HDR 映像を用いた滴定終点の予測

～赤色は 256 種類以上あるんやで～

物質工学科 5 年 久島優也
(指導教員: 田中晋)

1. 緒言

化学分野では指示薬などによる色の変化で反応の終点や濃度など判断することが多々ある。これは非常に安価でかつ簡便に行うことができる判別方法であるため広く普及している。しかし、その測定結果は観測者の判断や色覚の個人差によって大きく左右され、精度は必ずしも高くない。

例えば、指示薬にフェノールフタレインを用い酸に対して強塩基を滴下したときの中和滴定では次のような問題点がある。

- ① 1 滴でも多く滴下してしまうと濃い赤色の溶液となってしまい、適正な中和点を知ることができない。
- ② 適正な薄い赤色になるよう努力しても、毎回全く同じ程度の色にするのが困難である。実験者が異なるととくに終点と判断するときの色が異なる可能性がある。
- ③ 精度を上げるために、何回も滴定を行って滴定量を平均する必要がある。

これらの問題点を可能な限り簡単に解決するために、スマートフォンによって撮影した映像を利用することを想した。

近年のスマートフォンには高性能なカメラが内蔵されており、従来の SDR(Standard dynamic range)よりも広い範囲の明暗を表現できる HDR (High Dynamic Range) 規格で録画が可能なものがある。また、HDR では、SDR で採用されている色域 Rec.709 よりさらに広範囲な色域をもつ Rec.2020 が採用されているため、SDR では判別できなかった色を区別できる。本研究では、HDR 映像を用いた滴定指示薬などの色の変化を解析し、SDR 映像との差異を調査することとした。また、これらにより、中和滴定であれば、指示薬の色が多少赤くなりすぎても、正しい中和点を予測できないか、何度も測定を繰り返さなくても適正な中和点を得られないか検討した。

2. 実験

0.1 mol L⁻¹ 塩酸 10 mL にフェノールフタレイン溶液を 2 滴加え、これに 0.1 mol L⁻¹ 水酸化ナトリウム溶液をビュレットで滴下した。このとき、塩酸の呈色の様子は Apple 社製スマートフォン iPhone14 を用い動画撮影した。解像度は 4K とし、実験を繰り返して SDR、HDR いずれの設定でも記録を行った。呈色を

撮影する際は、塩酸の入った三角フラスコの真上にスマホを固定して撮影した他、塩酸を高さ 8.5×横幅 5×奥行 3 cm のアクリル容器に入れ、真横にスマホを固定して撮影した。撮影時は、同時にアズワン株式社製 pH メーター AS700 で pH を測定した。

撮影した映像は Blackmagic 社製動画編集ソフト DaVinci Resolve のカラーページにおいて、カラースペースを SDR、HDR に設定した上でカラーピッカーを用い、溶液色の RGB 値を読み取った。

3. 結果および考察

塩酸を真上から撮影した SDR と HDR 映像における RGB 値の変化を図 1 に示す。塗り潰した●印が SDR、白塗りの○印が HDR の結果である。SDR、HDR とも R 値はそれぞれ 220 もしくは 200 くらいで一定となった。G 値は pH8 以上で急激に減少し、SDR は pH10 で、HDR は pH9.6 で 0 となり、その後は 0 のままになった。一方、B 値は pH8 以上で緩やかに減少し、pH11 で SDR、HDR 映像ともに 150 前後まで減少は続いた。以上から、フェノールフタレインの変色域の上限は pH9.8 であるので、これを越えても B 値は変化することが分かった。

B 値が変色域を越えて変化する傾向は、真横から撮影した SDR、HDR 映像では見られなかった。よって、変色域を越えた際、指示薬の色自体は変化していないが、上から撮影した場合は、滴定によって嵩が増した分だけ色が濃くなつて B 値に反映されたと類推される。よって、上から撮影した映像を用いれば、B 値の変化から変色域以上でも中和点を予測できると考えられる。

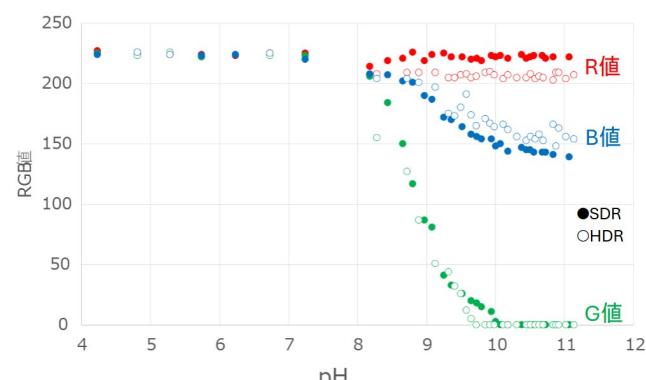


図 1 真上から撮影したときの RGB 値

環境水中アンモニアの簡易測定方法の開発

物質工学科5年 井田宗一朗

(指導教員: 磯山美華)

1. 緒言

私たちの生活において、アンモニアは工業過程や肥料に欠かせない原料として使用されている。しかし、工業・農業・生活の過程でアンモニアが排出されると水質悪化、土壤酸化、大気汚染、悪臭の原因となる。近年、水資源が世界的な課題となっているが、特に発展途上国では水質管理に必要な環境、設備、人材が不足している。そこで本研究では高価な装置や熟練した操作を必要としない安価で操作や持ち運びが簡単な紙ベースのデバイス(μ PAD)を用い、インドフェノール法¹⁾によるアンモニアの検出について検討した。

2. 実験

2-1. 分析デバイスの作製

分析デバイスの流路を PowerPoint にて設計し、Xerox 製プリンター ColorQube8580N を用いて流路を印刷した(図 1)。疎水性のインクで印刷を施すことで親水性の紙に円形の流路を形成した。

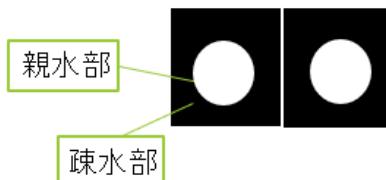


図 1. 分析デバイスのデザイン

2-2. 測定手順

図 2 に示す①～④の順番で試薬を滴下した。④の滴下前にデバイスの中心(点線部分)を折り曲げた後サンプルとして④を滴下し反応させ、呈色を確認した。

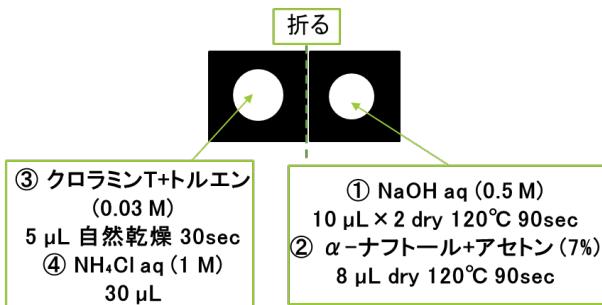


図 2. 各滴下試薬と滴下順番

試薬は全てマイクロピペットで滴下し、 NH_4Cl 水溶液は、0, 0.01, 0.025, 0.05, 0.075, 0.1 M の濃度範囲で調製し、測定に用いた。その後 Canon 製スキャナー CanoscanLiDE400 で呈色部を 5 分後、10 分後、20 分後、30 分後とスキャンし画像を取得した。自作の解析ツールを行い、RGB, HSV, $L^*a^*b^*$, $L^*C^*h^*$, ΔE の値を用いて画像解析を行い、定量的な分析が可能であるか検討した。

3. 結果

図 3 に反応後のデバイスの様子を示した。左がサンプル滴下、右がブランク滴下後の様子である。この呈色部を画像解析し、定量分析に使用でき得る値の 1 つであった c^* の相関を図 4 に示す。反応から 10 分以内のとき R^2 値は 0.95 程度であり、さらに時間が経過すると直線性は悪くなっていた。その他の相関のあった値、色むらを抑え再現性を高めるための検討、最適条件や呈色強度の向上実験などは当日に発表させていただく。



図 3. 反応後の呈色の様子
(左: サンプル滴下, 右: イオン交換水滴下)

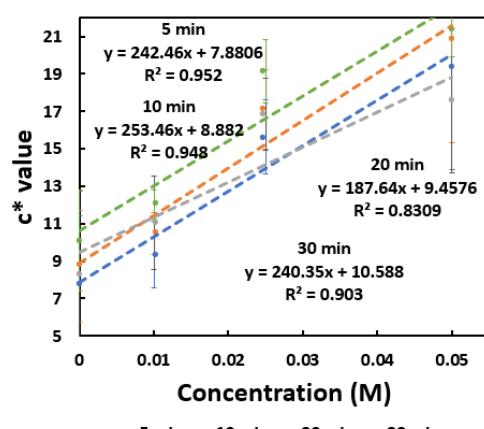


図 4. 濃度に対する彩度の相関

1) T.Suekane, M.Oshima, S.motomizu, BUNSEKI KAGAKU, Vol. 54, No.10, (2005), pp.953-957

天然樹脂を用いたマイクロ流体ペーパー分析デバイス の新規作製法

物質工学科5年 吉田早耶
(指導教員: 磯山美華)

1. 緒言

マイクロ流体ペーパーベース分析デバイス (μ PADs) は、環境化学分野での利用を含め、オンサイト分析の実現が期待されている。 μ PADs は、目的成分と比色試薬との反応によって生じる発色生成物の強度測定を利用して、簡単な操作と検出スキームで、目的成分を定量することが可能である。操作や検出が簡単であることに加え、製造が簡単で安価であるため、設備や財源が限られている発展途上国において有用である。 μ PADs はワックスプリンターを用いて流路を形成することが多いが、ワックスプリンターの製造はすでに終了している。本研究では、紙基板上にスプレーすることで手軽に流路を形成する方法について検討した。

2. 実験

流路の形をしたマスキングをろ紙上に置き、ロジン溶液をスプレーして Fig. 1 に示す流路を形成した。スプレーの噴霧回数、噴霧距離、ロジン溶液の溶媒を変化させて比較し、流路形成のための最適条件を決定した。

作製したデバイスを用いて μ PADs 上に酸・塩基を導入し、強酸・強塩基に対する耐性を確認した。さらに、中和滴定用の μ PADs¹ を作製し、0.04 mol/L NaOH 水溶液を試料として従来法で作製した μ PADs と比較した。一次標準物質にはフタル酸水素カリウムを、指示薬にはフェノールフタレインを用いた。

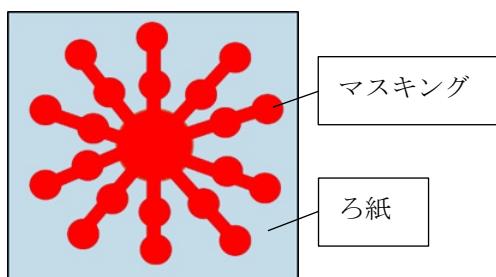


Fig. 1 中和滴定用 μ PADs

3. 結果および考察

スプレーの噴霧回数、噴霧距離、ロジン溶液の溶媒についての最適条件およびサンプル試料の滴下量を表 1 に示す。

表 1 最適条件

滴下量	40 μ L \times 3 セット	噴霧距離	7cm
吹き付け溶液	ロジン - エタノール	噴霧回数	表裏 5 回ずつ

得られた最適条件をもとに、酸・塩基耐性の確認を行った結果、1 mol/L HCl を導入したとき流路形状は維持されたが、1 mol/L NaOH 水溶液の場合は疎水性バリアが破れ、拡散した。そこで、NaOH 水溶液を 1/10, 1/100, 1/1000, 1/10000 希釈し、導入した結果、0.1 mol/L では疎水性が崩壊したが 0.01 mol/L 以下では溶液の流出は確認されなかった。0.01 mol/L は約 pH 9 であったことから、これより低い pH 領域では流路が維持できることがわかった。

得られた実験結果をもとに流路を形成し、中和滴定を行い、従来法で作製した μ PADs と比較した (Fig. 2)。外側に記す数値は各流路に添加されている酸の濃度であり、呈色した範囲から試料濃度がわかる。0.04 mol/L NaOH 水溶液を導入したとき、従来法では 0.01 ~ 0.04 mol/L でフェノールフタレインが呈色した。ロジン溶液を用いて形成させた流路では全ての検出部で呈色が見られた。ロジン溶液は塩基性ではないため、ロジンの溶出によって着色したわけではない。全ての検出部が呈色した原因について検証した結果は当日報告する。

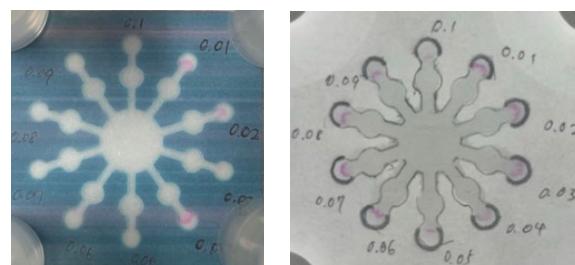


Fig. 2 滴定後の μ PAD
(左: 従来法, 右: スプレー法)

1) S. Karita, T. Kaneta, Anal. Chem., 86, p12108-12114 (2014) .

ペーパー分析デバイスを用いた 亜硝酸イオンの簡易分析法の開発

物質工学専攻2年 有松直人
(指導教員: 磯山美華)

1. 緒言

環境水中の亜硝酸イオンは不安定であり、試料採取後は速やかに分析することが望ましい。本研究では、紙に作製した流路を反応場とした分析デバイス(μPAD)を用いて簡易分析法の開発を試みた。考案した μPAD は紙を層状に積み重ねた構造である。まずは、μPAD の段数が亜硝酸イオンの検出へ与える影響について調査した。また、これまでの検討から亜硝酸イオンと比較し、硝酸イオンは感度が低いことが課題であった。萩野らは酢酸条件下で塩類の共存が亜鉛粉末を用いた還元効率を高めることを報告している¹⁾。そこで、塩を含む酢酸溶液を μPAD に添加することで反応性が向上するか確認した。

2. 実験

流路を PowerPoint にて設計し、ワックスプリンター(ColorQube8580N, Xerox)を用いて疎水性のインクで親水性の紙(1 Chromatography Paper, Whatman)にパターニングを施すことでインクのない白い部分のみサンプルが流れていく 7~10 段の μPAD を作製した(図 1)。図 1 で示す箇所に 0.2 mg/L 亜鉛懸濁液 5 μL を 2 回滴下し広げた。呈色部にグリース試薬 2 μL を滴下し、乾燥した後、呈色部が底部、導入部が上部となるよう蛇腹状に折りたたんで重ね合わせて垂直方向に溶液が流れる流路を作製した。

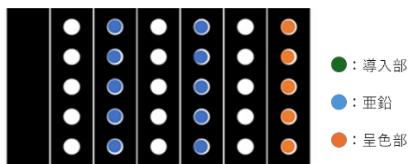


図 1 μPAD デザイン (7 段)

亜硝酸イオンはグリース試薬との呈色反応によって検出した。サンプル導入から 30 分後、スキャナー(CanoscanLiDE400, Canon)で呈色部をスキャンした。Image J (ver.1.54g)を用い、呈色強度を Green value (G 値) で数値化した。試料として、硝酸性窒素濃度が 10 ppm の亜硝酸塩溶液を調製し、μPAD の

段数による亜硝酸イオン検出への影響について調査した。

次に、硝酸性窒素濃度が 10 ppm の亜硝酸塩溶液および硝酸塩溶液を調製した。その後 0.1N 酢酸 0.5 mL, 3 mol/L 塩化マグネシウム 2 mL, 4 mol/L 塩化ナトリウム 1 mL を混ぜ合わせ酢酸溶液とした。この酢酸溶液を μPAD の流路内に様々なパターンで 2 μL ずつ滴下し、硝酸イオンの検出感度が向上するか確認した。

3. 結果および考察

段数について比較した結果、段数が増えるほど標準偏差が大きくなることが分かった。これは、流路同士の接触不良が生じやすくなるためだと推測した。以降の実験では 7 段の μPAD を用いて検討を行った。

図 2 は酢酸溶液を添加した測定結果である。G 値が 0 に近いほど強い呈色を示す。亜硝酸塩溶液では呈色強度が上昇したように見えるが、硝酸塩溶液では呈色強度が上昇しなかった。これらの結果より、今回の条件では、硝酸イオンの還元効率は向上しておらず、さらなる検討が必要である。

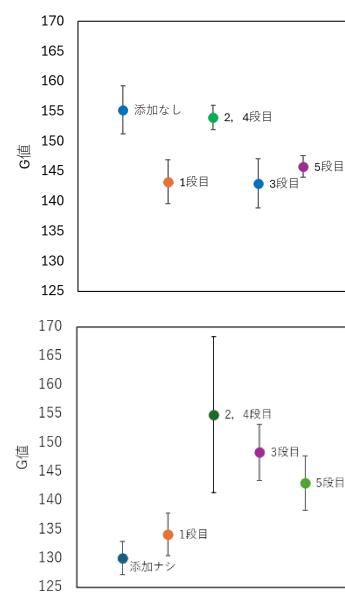


図 2 酢酸溶液添加による G 値の変化

(上段: 亜硝酸塩溶液、下段: 硝酸塩溶液)

ヌカカの発生対策に関する効果検証

物質工学科5年 稲毛玲優
(指導教員:伊達勇介)

1. 緒言

鳥取県西部に位置する弓ヶ浜半島では、主にトクナガクロヌカカとイソヌカカの二種が確認されている。ヌカカはハエ目ヌカカ科に属する体長1.5mm程度の昆虫の総称で、対象となるヌカカのメスは、刺咬性および吸血性を有している。

弓ヶ浜半島では、5月から8月にかけ刺咬被害が多発する。発生する時間帯は早朝および夕方であり、その発生は早朝に多くなる傾向があることが分かっている¹⁾。弓ヶ浜半島におけるヌカカの生息域に関する調査として、1950年代に石神らが行った研究²⁾では、畑などの砂地が主な生息地であると報告されている。弓ヶ浜半島の耕作地の多くは畑地であるが、近年では後継者不足などの影響で耕作放棄地が増加している。さらに、これらの耕作放棄地においてもヌカカの幼虫の生息が確認されており、生息域の拡大とそれに伴う人への被害の増加が懸念されている。

本研究では、ヌカカの発生地となっている耕作放棄地における発生抑制のための効果的な対策を検討することを目的とした。具体的には、耕作放棄地に草刈りや石灰散布を実施し、それらの対策効果を検証した。

2. 実験

双翅目幼虫の発生対策試験を行う地点として、鳥取県米子市彦名町内の3地点(HA、HB、HO)を設定した。発生対策として、春に1~2回の草刈りと苦土石灰散布を行った。幼虫の生息状況調査は、4月から10月中旬にかけて行った。週一回、土壤を採取し、研究室に持ち帰った。土壤に飽和食塩水を加え、浮上してきた生物を採取し、生物を双翅目幼虫、多足類、その他に分類し計数した。

表1 対策内容

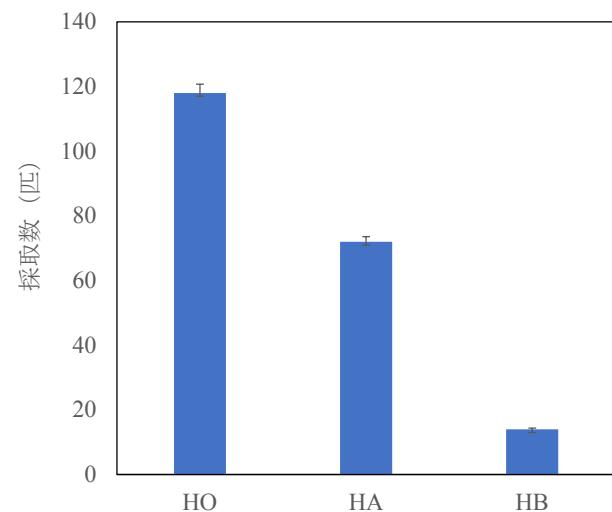
地点	対策時期	対策方法
HO	—	未対策
HA	4月中旬	草刈り、苦土石灰散布
HB	4月中旬 5月下旬	草刈り、苦土石灰散布 草刈り

3. 結果および考察

各地点で4月から7月までに採取した双翅目幼虫の総採取数を図1に示す。図から、対策として草刈りを行った HA と HB では幼虫の採取数が減少していることが分かる。また、草刈りを2回実施すると、幼虫数が大幅に減少することが分かる。

これらの発生対策の効果を検証するため、Mann-Whitney の U 検定を実施した。その結果、未対策区である HO 区と草刈りを1回実施した HA 区の間には有意差が認められないが、未対策区と草刈りを2回実施した HB 区の間では有意差が認められた。このことから、草刈りの2回実施は幼虫数の減少に十分な効果があると考えられる。

発生対策を実施した地点は、未対策地点に比べ地温が大幅に上昇していた。特に、複数回の草刈りを行うと地温がさらに上昇していた。幼虫や成虫の発生が確認されている時期に、地温が最大で50°Cにも達しており、ヌカカが生息しにくい環境となったことが生息



数の現象につながったと考えられる。

図1 各地点における双翅目幼虫の採取数

1) 森ら、日本化学会中国四国支部大会講演要旨集, p.60 (2015).

2) 石神ら、米子医誌, 10(1), 179-195 (1959)

1. 緒言

代謝とは生物が生体内で化合物を分解または合成する機能である。代謝によって生産される代謝産物は生物の成長、進化、生殖に直接関与するかによって一次代謝産物と二次代謝産物に類別される¹⁾。二次代謝産物の多くは植物、微生物からの生産に限られ、その特徴は化学構造と生物活性の多様さにある。この特徴から医薬品に利用できるものも多数存在しており、微生物や植物の二次代謝産物から抗生物質、抗がん剤、免疫制御剤などが発見されている²⁾。二次代謝産物を生産している微生物として、糸状菌存在する。担子菌類等の子実体であるキノコには糸状菌が付着・内生している場合がある。キノコは特有の生物活性物質を有している場合があり、周辺にいる糸状菌はキノコの生物活性物質に対応する特殊な代謝機能を有する可能性がある。その代謝機能によって生産される物質は、農薬や医薬への利用につながる可能性が考えられる。

本研究室では、これまでにキノコ周辺糸状菌の代謝産物についての研究が行われてきた。本研究では K10 株が生産する植物に対する生物活性作用物質の単離し、その物質の構造決定および生物活性作用の検討を目的として研究を行った。

2. 実験

先行研究では、キノコ周辺糸状菌 K10 株を麦芽浸出液体培地 1 L で培養し、得られた K10 株培養ろ液 EtOAc 可溶中性区 (NE 区) がレタス生育試験においてレタス幼苗の主根および胚軸の伸長抑制を示した。この NE 区について薄層クロマトグラフィー (TLC) 分析の結果から分取 TLC を展開溶媒 50% acetone-n-hexane で行った。得られた PTLC4 分画が胚軸および主根の伸長を抑制した³⁾。また、PTLC3~5 分画について、高速液体クロマトグラフィー (HPLC) 分析 (移動相 70% MeOH aq., 流速 1.2 mL/min, 検出 220 nm) を行った。さらに NE 区について再度分取 TLC を行った。得られた PTLCs3 分画が胚軸および主根

の伸長を強く抑制する作用が確認された³⁾。

本年度は PTLCs2~4 分画について HPLC 分析を行った。また、K10 株を麦芽浸出液体培地 2 L で培養し、得られた NE 区についてドライカラムクロマトグラフィー (溶出溶媒 10~60% acetone-n-hexane) を行い、DCC1~7 分画を得た。PTLCs3 分画と PTLC4 分画と同様の物質が存在すると考えられた DCC2~4 分画について HPLC 分析およびレタス生育試験を行った。

3. 結果および考察

先行研究の K10 株 NE 区の PTLC4 分画および PTLCs3 分画についての HPLC 分析の結果、保持時間 (R.T.) 21.1 分付近に共通する物質の存在を示した。両分画のこの物質が生物活性作用物質である可能性が考えられた。今年度得られた K10 株 NE 区の DCC3 分画についても HPLC 分析を行った結果、上記と同様の保持時間に物質の存在が確認された。

DCC2~4 分画についてレタス生育試験を行った結果を図 1 に示す。

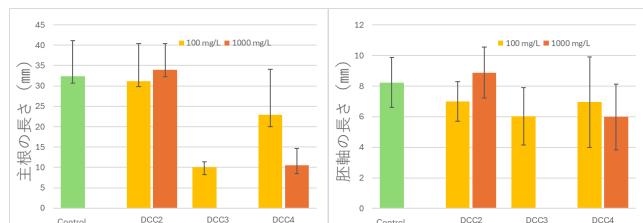


図 1 DCC2~4 分画のレタス生育試験結果

PTLC4 分画および PTLCs3 分画と共に物質の存在を示した DCC3 分画がレタスの幼苗に対して生育を抑制していた。

- 1) 村尾澤夫 他「くらしと微生物 改訂版」培風館, p2 (2016)
- 2) 中島廣光 他「菌類きのこ遺伝資源—発掘と活用」丸善プラネット株式会社, p.1 (2013)
- 3) 後藤七斗 米子高専物質工学科卒業論文 (2023)

物質工学科5年 山本健斗

(指導教員: 伊達勇介)

1. 緒言

アルファ化米とは、炊飯などの加熱調理で米に含まれるデンプンをアルファ(α)化した状態のまま、乾燥させたものである。 α 化米は水やお湯を加えると、炊き立てのような食感に戻ることが特徴である。長期保存が可能で、非常食や備蓄食品として最適で自治体などでも備蓄が進んでいる。しかし、通常の炊飯米と比べると、 α 化米は風味や柔らかさなど食味が劣る。

食品には、0°C以下でも凍結しない温度帯が存在する。この温度帯で食品を保存すると、生体防御反応としてアミノ酸や糖が増加することが知られている。先行研究では、米を低温下で浸漬させることで水の吸収率が向上し、その結果、炊飯米の含水率が増加することが報告されている¹⁾。また、低温処理を施した炊飯米では、アミノ酸や遊離糖が増加し、全体として食味が向上することも明らかになっている²⁾。本研究では、低温浸漬を利用して α 化米の食味向上を目指した。具体的には、低温浸漬した米を炊飯し、その炊飯米から作製した α 化米を常温で同様に作製したものと比較することで、低温浸漬が α 化米の食味に及ぼす影響を評価した。

2. 実験

試験米に2023年鳥取県産コシヒカリを用いた。炊飯前の米を水に低温(-1.0°C)あるいは常温で6~24時間浸漬し、炊飯した。 α 化米は、炊飯米を80°Cに設定した強制対流式の乾燥機で乾燥させることで作製した。乾燥時間は3時間とした。その間、30分間隔で重量を測定した。

作製した α 化米をほぐし、 α 化米100gに対して熱湯170mLを加え15分間蒸らしてもとの状態に戻し、官能試験を行った。評価は色・つやの良さ、甘みの強さ、柔らかさ、ねばりの強さ、香りの良さの5項目で評価した。対象者は、10~40代の15人程度とした。

3. 結果および考察

低温および常温で浸漬し炊飯した米を、乾燥させた際の米の重量変化を図1に示す。いずれの浸漬条件でも、炊飯米は3時間程度で完全に乾燥することが分か

った。常温で浸漬させて作製した α 化米のほうがわずかに蒸発した水分量が多いが大きな違いは認められなかった。

官能試験の結果を図2に示す。甘み、柔らかさ、ねばりの食味に大きくかかわる評価項目は、いずれも常温が高かった。低温下で浸漬した場合、米の内部まで水が浸入しやすく吸水率が高くなる傾向がある。そのため、炊き上がり後の米は全体の糊化が進み、粘りや柔らかさが増加する³⁾。しかし、 α 化米においては十分に進んだ糊化が、米表面からの水の浸透を妨げる作用を及ぼしたと考えられる。実際、低温浸漬した α 化米はお湯で戻した後も、吸収できなかった水分が容器内に残っており、米の中心部には芯が残った状態であった。そのため、低温浸漬して作製した α 化米は、沸騰状態で煮る、蒸煮するなど、戻す際の条件も検討が必要と考えられる。

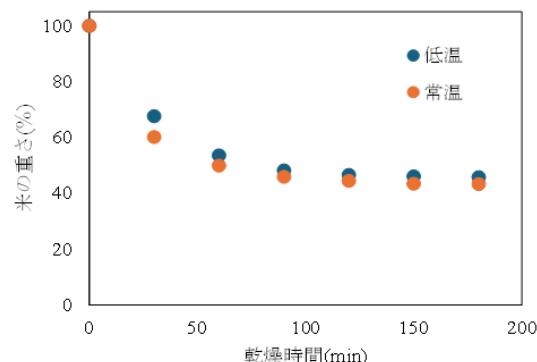


図1 米の重量と乾燥時間の関係

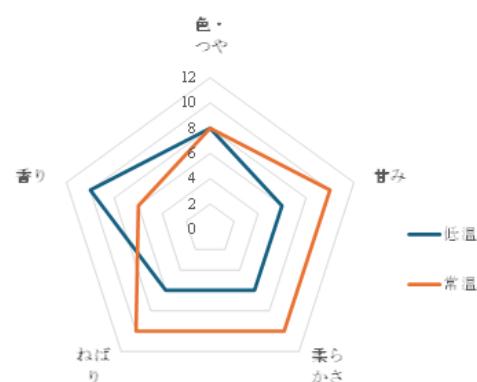


図2 官能試験の結果

1) 藤井ら, 氷温科学, 17, 11-15 (2015).

2) 伊達ら, 氷温科学, 23, 1-7 (2022).

1. 緒言

「魔法のマドラー」という商品は、日本酒やワインといった酒類のほか、コーヒーやジュースなどの幅広い飲料を美味しくする効果があるとうたわれている。この効果は、排水処理に利用されている技術の応用であり、特殊な触媒加工による効果とされているが、触媒加工の詳細は不明である。一方、入れ物が変わると味が変わるという話はよく聞く話でもある。茶器が違うと味が変わるなどの話である。同じ飲み物でも接触する物が違うと感じる味は違うのではないか、それは人間の感性の問題だけではなく、実際に物体表面との反応がなど起こっているのではないか、という疑問を持った。以上を背景に、本研究では、カフェラテ、日本酒を使用して、身近な容器などを利用したときの味の変化や、より美味しくできる方法の模索を目的とし各種評価を行った。

2. 実験

本研究では、カフェラテ(日本コカ・コーラ、GEORGIA THELATTE)、日本酒(清州桜醸造)を使用し、魔法のマドラーのほかに、身近にあるものとして消臭剤としても使用され不純物を取り除く効果が期待できる備長炭、酒器としても使用され、「長時間おくと、うまい酒に」といわれる備前焼、物質工学科にとってとても身近でありマドラーと同じステンレス製である薬さじの3つの材料を搅拌棒として選択した。実験方法はカフェラテ、日本酒を紙コップに注ぎ、マドラーの説明書にあった使い方に合わせて、それぞれの器具で約10秒間搅拌した。未処理のものを基準値3として、各器具で搅拌したものとの計5種類の試料について、香り・味の濃さ・甘み・酸味・飲みやすさ・口当たりの6項目について5段階で評価した。評価者は20歳代の15人とした。

3. 結果および考察

図1に、カフェラテを各器具で搅拌した時の官能試験結果の平均を示した。ステンレス薬さじの場合に口当たり、飲みやすさが向上したと答えた被験者があつ

たものの、カフェラテでは味の変化があまりなく、ほとんどのものが未処理の数値3に近いものとなった。日本酒での官能試験結果を図2に示す。日本酒の場合、カフェラテとは異なり、香り以外の5項目で明らかな向上が見られた。特に備長炭では飲みやすさ、薬さじでは味の濃さが高評価となった。薬さじは本来、味の変化に関与しないものと思われるが、搅拌による空気との接触や機械的混合が味の変化に寄与する可能性も考えられる。

また、非アルコール飲料かアルコール飲料か、含有される成分の種類とその量比なども、材料との接触や搅拌による味の変化を左右する可能性もある。より詳細な検討については、当日、報告する。

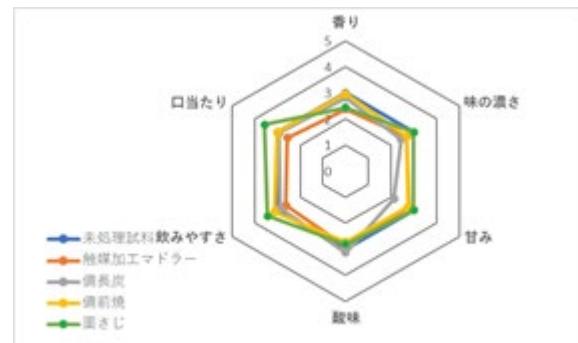


図1 各種材料で搅拌したカフェラテの官能評価結果

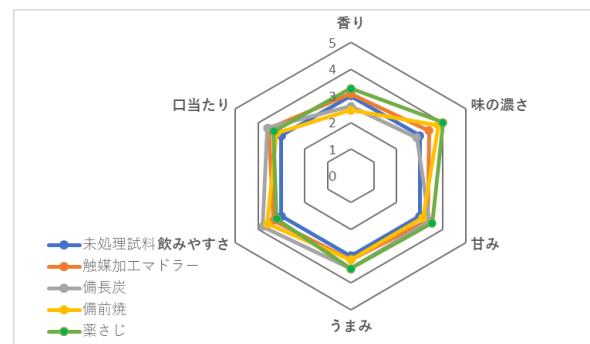


図2 各種材料で搅拌した日本酒の官能評価結果

1) 有限会社 VANTECH、“PRODUCTS – VANTECH PRODUCTS”、VANTECH PRODUCTS、<https://vantech-products.com/product> (参照 2024-12-9)

1. 緒言

コロナ禍の時期、在宅ワーク普及や外出機会減少などの行動制限に伴い自宅で過ごす時間が増え、ペットを飼う人も増加した。ペット同伴可能な宿泊施設も増加しており、休日いぬ部のペット旅行に関するアンケート調査では宿を選ぶ上で最重要視する点は約50%が『一緒に食事が出来るか』である[1]。また、令和五年度の一般社団法人ペットフード協会の調査では犬の飼育頭数は減少、猫の飼育頭数は横ばい状態[2]となっており、ペットへの健康意識の高まりによりペットフードの需要が拡大している。飼い主とペットと一緒に食べられる製品を開発する上で、原料調達が容易であることと、長期保存に適する点から、スモーク製品が最適であると考え、先行研究から圧力鍋を用いたイノシシ肉ジャーキーのレシピの再現、および低温調理法を用いた食肉加工と、燻製処理を行うことにした。

2. 実験

2. 1 実験器具・装置

圧力調理には電気圧力鍋 COK-A220 KM、イノシシ肉のカットにはリッター製スライサー solid4、低温調理にはフードシーラー VPF-S50、低温調理器 BONIQ 2.0 BNQ-10、燻製調理にはPanasonic 製けむらん亭 NF-RT1000、チップはサクラ材を使用した。

2. 2 圧力調理

イノシシ肉 500 g を流水解凍している間に砂糖 30 g、醤油 45 mL、酒 50 mL、水 100 mL、生姜チューブ 3 cm(6 cm)を混ぜ合わせた。解凍が終わった肉を 1~2 cm 角に切り分け、先程混ぜ合わせた液と一緒に圧力鍋に入れ、40 分圧力調理を行った。

2. 3 低温調理（調味料有）

イノシシ肉 500 g を流水解凍し、厚さが 3 mm 程度になるようにスライスし、砂糖 15 g、醤油 20 mL、酒 25 mL、生姜チューブ 3 cm と混ぜ合わせた。肉をクリアファイルで重なり合わないように挟み、真空パックにし、低温調理器の設定を温度 70 度、タイマー 24 時間として低温調理を行った。

2. 4 低温調理（調味料無）

イノシシ肉 500 g を流水解凍し、厚さが 3 mm 程度になるように切り分け、クリアファイルで重なり合わないように挟み、真空パックにし、低温調理の設定を温度 70 度、タイマー 24 時間として低温調理を行った。

2. 5 燻製調理

低温調理終了後に、けむらん亭の[くんせい]キー、サクラの木のチップ 15 g で 15 分、複数回に分けてスモーク処理を行った。

3. 結果および考察

3. 1 圧力調理

調理した肉の試食をしてもらった結果、柔らかい、内臓(珍味)を食べているように感じる、クセがあるという評価になった。また、生姜の量を一般レシピから增量させても肉の臭みは残った。

3. 2 低温調理

調理した肉を試食してもらった結果、柔らかい、圧力調理よりもおいしい、クセが抑えられているという評価を得た。また、調味料の有無にかかわらず臭みはほぼ残らなかった。

3. 3 燻製調理

燻製にした肉を試食してもらった結果、柔らかい、喰むほど味が出る、臭みがないという評価になった。調味料有りの燻製はより柔らかいという意見も多かったが、かえって味が薄いという評価も挙げられた。

3. 4 考察

圧力調理と比べて、低温調理ではイノシシ肉の臭みをほぼ残さず柔らかく仕上がるという結果を得られた。肉の臭みは、核酸の分解物であるアンモニア、脂肪酸等に由来すると考えられ、核酸からうま味のイノシン酸が生成するときに、アンモニアが生成する。低温調理ではそれが抑制されることで、食品加工として良好な結果が得られたと考えている。

[1]オモイデノ株式会社、”ペット旅行に関する調査データ2021”, PRTIMES, <https://prttimes.jp/main/html/rd/p/000000003.000057889.html>, (参照 2024-12-07)

[2]一般社団法人ペットフード協会、”全国犬猫飼育実態調査”, <https://petfood.or.jp/data-chart/>, (参照 2024-12-07)

1. 緒言

ヌカカとは、双翅目ヌカカ科に属する体長1.5~2.0mmの昆虫の総称である。弓ヶ浜半島では主にトクナガクロヌカカとイソヌカカが確認されている。刺咬性・吸血性を持つメスにより、毎年5~7月に刺咬被害が多発している。一方で、弓ヶ浜半島におけるヌカカ類の生息域に関する報告は少なく、1950年代と2015年に米子市内で行われた調査が主である。しかし、これらは主にトクナガクロヌカカに関するもので、イソヌカカについては調査されておらず、調査範囲も限定的であった。さらに、トクナガクロヌカカの主な生息地は砂地^{1,3)}とされるが、防砂林は未調査である。

そこで本研究では、弓ヶ浜半島の防砂林における双翅目幼虫と境港市におけるイソヌカカの生息状況を調査することとする。

2. 実験

トクナガクロヌカカの幼虫調査は、鳥取県米子市の防砂林から4地区(W, T, Y, K)を選定し、各地区的日向(a)と日陰(b)の計8地点で実施した。土壤採取は2024年4月中旬から10月にかけて、週1回程度行った。調査開始時に、各地点の気温、湿度、地表1cmおよび10cmの地温を測定した。その後、各地点で地表から土壤を採取し、飽和食塩水分離法を用いて生物を分離し、双翅目幼虫を計数した。

イソヌカカの幼虫調査は、鳥取県境港市の3地点(SN, SW, SE)で実施した。5月から12月で、3週間に1回程度、流れのない水路から泥を採取した。泥から飽和食塩水分離法により生物を分離し、イソヌカカの幼虫のみを計数した。各調査地点を図1に示す。

3. 結果および考察

各地点における双翅目幼虫の採取数を図2に示す。全地区で幼虫の発生ピークは4~6月に見られ、7月以降、地温の上昇に伴い採取数は減少する傾向が確認された。ただし、地区Yaでは地温が上昇しているにもかかわらず、採取数は増加傾向を示した。全体的に

日陰で幼虫の生息数が多い傾向がみられたが、幼虫の生息数と各地点の地温との明確な関係性は確認されなかった。この結果は、採取した幼虫には、トクナガクロヌカカ以外の双翅目幼虫が含まれており、その傾向も反映されたためと考えられる。

イソヌカカの生息は、調査した3地点のうちSWでのみ確認された。3地点はいずれも水路であり、1年を通して水が溜まり、泥が堆積している場所である。これらの地点は汽水湖である中海に隣接しているが、実際に汽水環境であったのはSWのみであり、イソヌカカの生息に適した環境だったと考えられる。SWでは、5月の初週と最終週に約400匹の幼虫が確認されたが、6月には9匹と激減し、7月以降は幼虫が確認されなかった。

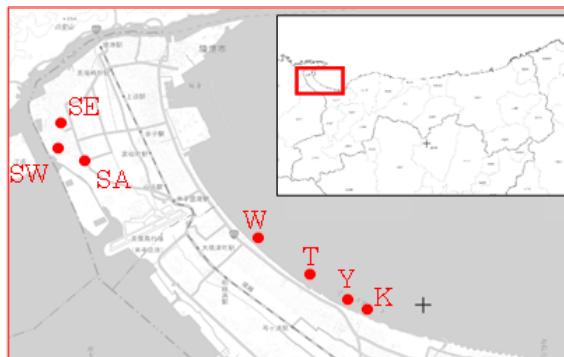


図1 米子市、境港市の各調査地点（地理院地図に地点名を追記して掲載）

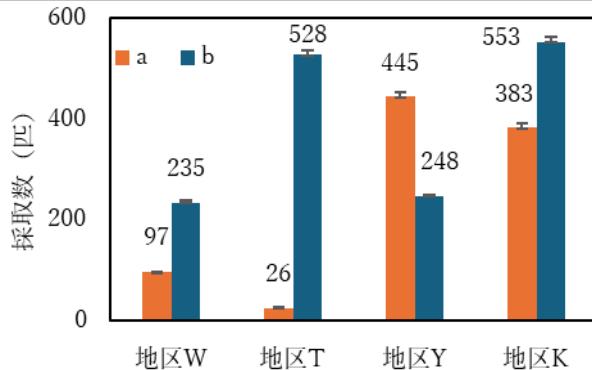


図2 各地点における双翅目幼虫の採取数

1) 石神ら, 米子医誌, 10(1), 179-195 (1959).

2) 森ら, 日本化学会中国四国支部大会講演要旨集, p.60 (2015).

3) 北岡ら, 衛生動物, 25(2), 171-176 (1974).

1. 緒言

ヌカカは、双翅目ヌカカ科の昆虫の総称である。このうちトクナガクロヌカカは、鳥取県の弓ヶ浜半島において、耕作放棄地などの荒れ地を主要な発生源とする。弓ヶ浜半島では、主にトクナガクロヌカカとイソヌカカの2種が確認されており、例年5月から8月にかけて同地区を中心に刺咬被害が多数報告されている。トクナガクロヌカカに関する報告例は少なく、1950年代に鳥取大学医学部により行われた調査¹⁾以降、成虫や幼虫の発生状況等に関する研究ほとんど行われていない。2014年に森らが実施した調査²⁾では、米子市内の12か所を選定しているが、調査地点が米子市彦名地区周辺のみであり、調査範囲は限定的である。一方、米子市に隣接する境港市でも近年、微小な昆虫による刺咬被害と思われる報告が周辺住民から寄せられている。しかし、境港市におけるトクナガクロヌカカの生息状況に関する調査はなされていない。そこで、本研究では、調査であった弓ヶ浜半島内で米子市に隣接する境港市を対象に、ヌカカ成虫の発生状況と生息域を調査し、米子市との発生状況の違いを比較することを目的とした。

2. 実験

ヌカカの成虫調査は、米子市1地点(YA)および境港市6地点(SA~SF)で実施した。図1に境港市の調査地点を示す。4月下旬から7月下旬にかけて実施した。米子市では6:00~8:30、境港市では17:00~19:30に調査を行った。捕集網(直径45cm、目合い0.6mm)を使用し、飛翔成虫を各正時から30分間採取した。また、採取開始前に、気象条件(気温、湿度、

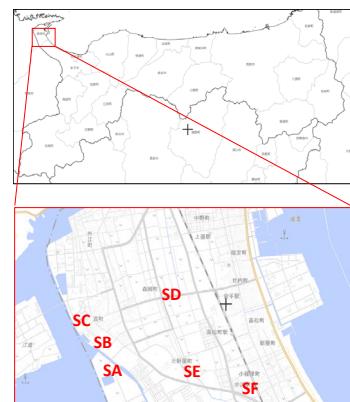


図1 境港市の各地点における採取数(地理院地図に地点名を追記して掲載)

風向、風速)を測定した。

採取したサンプルは-20°Cで1時間以上冷凍し、その後、トクナガクロヌカカおよびイソヌカカの雌雄、その他の昆虫に目視で分類し計数した。ヌカカの判別は、体調、触覚、尾部の形状などから行った。

3. 結果および考察

図1に境港市の各地点における採取数を示す。成虫調査の結果、境港市内の6地点すべてでトクナガクロヌカカが確認され、同市内に広く分布していることが明らかとなった。特に、米子市に近い地点SFでは266匹と最も多く採取され、SBおよびSCでも比較的大く確認された。しかし、米子市の地点YAと比較すると、かなり少ない結果であった。一方、イソヌカカも境港市内の広範な地点で確認された。米子市におけるイソヌカカの採取数が1シーズンで0~数匹程度であるのに対し、境港市では20匹近く採取されており、発生頻度が高い傾向が認められた。

境港市と米子市では、ヌカカの種類、発生数および発生時期にも違いが認められた。生育環境、特に地温や土壤環境(植生や含水量)の違いが影響している可能性が考えられる。今後は、境港市内での幼虫の生息域を明らかにすることが必要である。

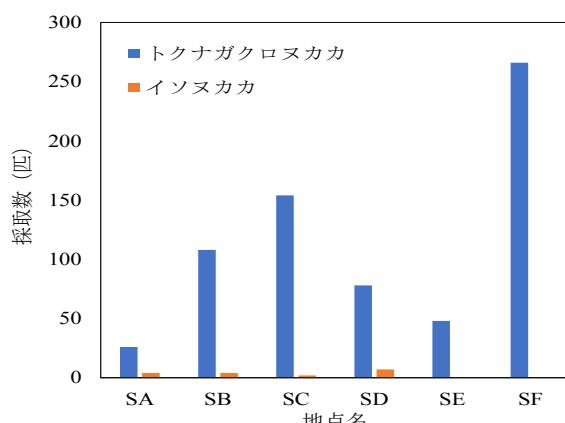


図1 境港市の各地点における採取数

1)石神、米子医学雑誌、10, p.179-203 (1959).

2)森ら、日本化学会中国四国支部大会講演要旨集、p.60 (2015)

物質工学科5年 内藤すず
(指導教員: 青木薰)

1. 緒言

髪を乾かすという行為は毎日行っているものであり、より効率良く美しい髪を保つための方法は重要である。ヘアケアについては様々な情報があるが、日常生活の中で自らの髪すべてを検証するのは多くの時間を要するため困難である。そこで、本研究では、毛髪を用いて自然乾燥、半乾き、ドライヤー温風、ドライヤー温風+冷風の4つの乾かし方を検討した。電子顕微鏡(SEM)でのキューティクルの様子、触り心地・見た目のアンケート、熱分析を用いた水分量の変化から違いを比較した。

2. 実験

毛髪(11歳女性、染髪、パーマ経験なし) 18.81 gを4等分しヘアゴムでまとめ、全て等量のシャンプー、トリートメントを用いて洗髪した。40°Cのお湯ですべての髪束を洗浄し、洗浄後はティッシュペーパーで水気をとった。平均温度22°C、湿度39%の部屋で乾燥させた。乾燥方法は、以下の(1)~(4)とした。ドライヤーには、風量2.1 m³/minのノーブランド品を用いた。

(1) 自然乾燥 洗浄後の毛髪を濡れたまま放置して自然乾燥。

(2) 温風ドライヤー乾燥 ドライヤーの温風のみで完全乾燥(45秒間)。

(3) 温風+冷風ドライヤー乾燥 温風により(2)と同様の時間で乾燥させた後、ドライヤーの冷風で冷却(45秒間+10秒間)。

(4) 温風半乾燥 (2)の半分の時間、乾燥(22秒間)。

上記の条件で乾燥させた髪束について見た目と手触りに関するアンケート、SEM観察、TG-DTA等による分析を行い、毛髪の状態を比較した。

3. 結果および考察

3-1 アンケート結果 乾燥方法の違いにより生じる手触り、見た目についてアンケートを取った。総合評価を図1に示した。一般的に自然乾燥は濡れた髪に摩擦や熱が加わるとダメージが与えられやすいとさ

れているにも関わらず¹⁾、自然乾燥が2番目に良いと評価された。自然乾燥が良いという結果は、他の乾かし方と比べてドライヤーの熱が加わる時間が少なく、ダメージが少なくなったためと考えられる。3-2 SEM観察 各乾燥方法で乾燥させた髪のキューティクルのSEM画像を図2に示す。アンケート結果で2番目に良いとされた自然乾燥した髪は、キューティクルが剥がれている事がわかる。また、ドライヤーによる乾燥では、冷風を併用した方がキューティクルが傷んでいるように見える。キューティクルの開きに影響を及ぼす要因として摩擦・熱がある。冷風を用いることで温風との温度差でキューティクルは一時的に閉じるが²⁾、ドライヤーの熱をえた時間が長くその熱で髪に痛みが生じたのではないかと考えられる。髪が濡れている状態で摩擦や熱を加えると痛み方が変わる可能性がある。熱ダメージを加えて同様に検証を行なった。その結果と熱分析を用いた水分量の変化については当日報告する。

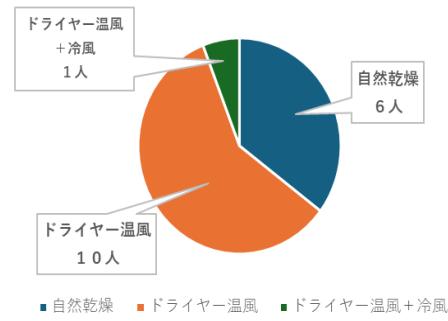


図1 最も髪質が良いと感じる乾燥方法のアンケート結果

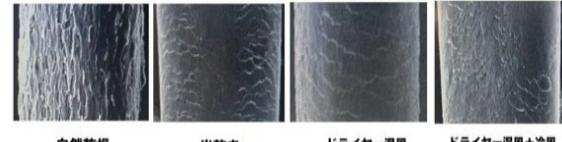


図2 電子顕微鏡で観察した乾燥法によるキューティクルの違い

1) 「自然乾燥は髪と頭皮に優しい? ドライヤー乾燥とのダメージ徹底比較」 BIOTECH

<https://www.biotech.ne.jp/column/question/>

2) 「ドライヤー使うメリットデメリット」 SALONIA

https://salonia.jp/column/hair/hair-how-to/vol_

スルフォラファン添加によるパラベンの 抗菌作用増幅における薬剤排出ポンプの関与

物質工学科5年 小川滉生
(指導教員: 村田和加惠)

1. 緒言

パラオキシ安息香酸エステル(パラベン)は食品・化粧品・医薬品等の防腐剤として用いられ、広い菌種に対して抗菌作用を示すことが知られている。一方生殖器系への影響、接触性皮膚炎、乳がんの可能性も指摘されている¹⁾、よって添加量の低減が求められているが、パラベンの添加量低減は抗菌作用の低減につながるため、添加量を低減しつつ抗菌効果を増加させる介助因子が必要とされている。介助因子としてブロッコリー由来成分のスルフォラファン(SFN)が報告されている²⁾。

本研究では、出芽酵母 *Saccharomyces cerevisiae* を用いて、SFNによるメチルパラベン(MP)の抗菌作用の増幅効果の作用機序について調べることを目的とし、出芽酵母が持つ薬剤排出ポンプと呼ばれる細胞内に侵入した薬剤を細胞外へ排出する生体機能に着目した。実験には生物実験によく用いられる *S. cerevisiae* BY4741 株を用いた。

本研究では、*S. cerevisiae* BY4741 株の薬剤排出ポンプが実際に働いているかを調べるために、蛍光試薬 Rhodamine 6G を用いて蛍光輝度を測定した。

2. 実験

2. 1 Rhodamine 6G 排出量

S. cerevisiae BY4741 株を用いて、YPD 培地(1% Yeast extract, 2% Bacto-peptone, 2% D-Glucose)で 30 °C, 18 時間振盪培養を行ない、培養液を 10 °C, 5 min, 5000 rpm で遠心分離を行なった。上清を捨て PBS buffer で 2 回 wash し、PBS buffer 50 mL に再懸濁し、懸濁液を 30 °C, 18 時間振盪培養を行ない飢餓細胞を調整した。分光光度計(UV-1200)を用いて OD₆₀₀=50 となるように PBS buffer に懸濁後、終濃度が 10 μM となるように Rhodamine 6G を加え 30 °C, 20 min 振盪した。染色した菌体を 25 °C, 5 min, 6000 rpm で遠心分離した後、PBS buffer で 2 回 wash し PBS buffer に OD₆₀₀=15 となるよう再懸

濁し、PBS buffer 5 mL を含む試験管に各試薬 control(DMSO 1%), 2.5 mg/mL MP, 10 mg/mL MP, 0.177 mg/mL (1 mM) SFN, 2.5 mg/mL MP + 1 mM SFN を加え、ATP 源として D-Glucose を 10 mM になるよう加え 30°C で静置した。水を溶媒とした Rhodamine 6G 1 mM の溶液に上記調整の培養液 1% (v/v) を添加したものと 0 分とした。この溶液を 30, 60, 90, 120 分後ごとによく攪拌し、1 mL 採取し、14000 rpm, 2 min 遠心分離を行い、上清 200 μL ずつ採取し蛍光強度をマイクロプレートリーダー Infinite 200 PRO (TECAN) を用いて測定した。励起波長は 485 nm、蛍光波長は 535 nm で行った。

3. 結果および考察

蛍光輝度の測定結果を図 1 に示す。蛍光輝度の数値が大きいほど薬剤排出ポンプが働き、Rhodamine 6G が排出されていることが分かる。

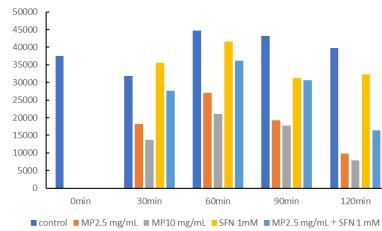


図 1. 蛍光輝度測定の結果 n=1

図 1 より各時間で MP 2.5 mg/mL と MP 2.5 mg/mL + SFN 1 mM の蛍光輝度を比較した結果、MP 2.5 mg/mL + SFN 1 mM の方が薬剤排出ポンプを構成する遺伝子の発現量の増加が見られた。このことから、薬剤排出機構は阻害されていないと考えられる。試行回数が 1 回のみであるため今後精度を高めていく。

1) Wuepper KD. (1967): Paraben contact dermatitis. JAMA. 202: 579-581.

2) W. Murata et al. Enhancement of paraben fungicidal activity by sulforaphane, a cruciferous vegetable-derived isothiocyanate, via membrane structural damage in *Saccharomyces cerevisiae*, Lett Appl Microbial, vol. 69, NO. 6, p.403-410 (2019)

1. 緒言

微小管は真核生物にある細胞骨格のひとつで、 α -チューブリンと β -チューブリンが結合した二量体から構成されており、重合や脱重合を繰り返している¹⁾。

ミトコンドリアは細胞内のエネルギー生産のみならず、さまざまな細胞機能に関与する多機能なオルガネラで融合や分裂を繰り返して自身の形態を維持している。またミトコンドリアの形態制御異常は神経変性疾患や代謝疾患、老化などに関与している²⁾。ミトコンドリアの融合・分裂にはミトコンドリア膜上タンパク質、小胞体、アクチンなどが関与している³⁾。しかし、細胞骨格である微小管との関係を示した報告が少ない。そこでミトコンドリアの融合・分裂と微小管との関係性について解明することを目的として実験を行った。微小管を構成する遺伝子は生命活動に必要な遺伝子で、欠損させると細胞を死に至らしてしまうことから遺伝子欠損株は使用せず微小管の重合と脱重合を阻害する阻害剤を用いた。

本研究では真核生物のモデル生物である出芽酵母 *Saccharomyces cerevisiae* を用いて実験を行った。微小管重合阻害剤としてチューブリン二量体に作用する Benomyl と β -チューブリンに作用し有糸分裂を阻害する Thiabendazole (TBZ) を用い、微小管脱重合阻害剤として Nordihydroguaiaretic acid (NDGA) を用いた。先行研究における蛍光顕微鏡観察で微小管重合阻害剤添加細胞では微小管、ミトコンドリアともに点状の形態が多く確認され微小管脱重合阻害剤添加細胞では微小管は伸長、ミトコンドリアはモヤ状の形態を多く確認した。

本研究では微小管重合・脱重合阻害剤添加細胞においてミトコンドリアの融合分裂との関係性を明らかにするために RT-PCR 法によってミトコンドリアの融合および分裂に関与する遺伝子の転写量を調べた。

2. 実験

RNeasy mini kit (QIAGEN) を用いて Benomyl 25 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、TBZ 50 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、NDGA 125 $\mu\text{g}/\text{mL}$ の各試薬を添加した出芽酵母から totalRNA を抽出した。抽

出した RNA を用いて cDNA をサーマルサイクラーで次の条件で合成した (合成条件: 30 °C 10 min → 42 °C 60 min → 99 °C 5 min)。次に cDNA と調査したい遺伝子のプライマーを用いてサーマルサイクラーで次の条件で PCR 反応を行った (条件: 94 °C 2 min → 94 °C 30 sec → 50 °C 30 sec → 72 °C 1 min 16 °C × 24 サイクル)。そして DNA を電気泳動 (30 min) し、Gel-red で 30 分間染色した後、UV を照射した。最後に ImageJ (画像編集ソフト) を用いてバンドの輝度を調べた。使用したプライマーを以下に示す。
(*TDH1*(positive control)、*SEY1*、*VPS1*、*OXA1*、*RSM10*、*AIM24*、*COX4*、*TUB1*、*TUB2*、*TUB4*、*DNM1*、*FIS1*、*FZO1*、*MGM1*、*UGO1*、*MDV1*、*MDM36*)

3. 結果および考察

Benomyl 添加細胞では、control 細胞と比べて *TUB4*において転写量が有意に増加した。*TUB4*は γ -チューブリンを構成する遺伝子で、微小管の核形成や安定化に関わっている。*TUB4*の転写量が増加した要因として、Benomyl の微小管重合阻害による機能不全を補うために転写量が増加したことが考えられる。

TBZ 添加細胞でも、control 細胞と比べて *TUB4*において転写量が有意に増加した。これも TBZ の微小管重合阻害による機能不全を補うために転写量が増加したのではないかと考えられる。また TBZ 添加細胞では、control 細胞と比べて *COX4*において転写量が有意に減少した。*COX4*はミトコンドリア内膜の電子伝達鎖の最終段階で酸素を還元する役割の酵素をコードしている遺伝子である。*COX4*の転写量が減少した要因として、TBZ の微小管重合阻害によるミトコンドリアの断片化により、電子伝達系の機能低下が起つたためと考えられる。

1)林郁子: 生化学, Vol.80, No.6, pp.521-530, (2008)

2)伴匡人, 後藤雅史, 石原直忠: 化学と生物, Vol.53, No.1, pp.27-33, (2015)

3)神唯, Lois S. Weisman: 化学と生物, Vol.55, No.4, pp.263-268, (2017)

出芽酵母における梨幼果酢酸エチル抽出液が及ぼす寿命延伸効果

物質工学科 5 年 平山翔琉
(指導教員: 村田和加惠)

1. 緒言

ヒトの死因のひとつとして老衰がある。老衰の原因として老化に伴う免疫力の低下や活性酸素による DNA の損傷、細胞の老死による多臓器不全などがある。細胞寿命を延ばす方法として食餌制限や寿命延伸物質の添加が効果的であるとされている^[1]。しかし、寿命延伸物質の発見例は少ないため、本研究では二十世紀梨幼果からの寿命延伸物質の単離を目的として研究を行っている。本研究ではモデル生物として出芽酵母 *Saccharomyces cerevisiae* W303 株を使用した。

先行研究にて、*S.cerevisiae* W303 株に二十世紀梨幼果の水抽出、アセトン抽出液を添加すると寿命延伸効果が見られることが確認された^{[2][3]}。また、梨幼果の抽出液を添加した出芽酵母に対して RT-PCR を行ったところ、長寿に関連するとされている *SIR* 遺伝子のうち、水抽出液では *SIR2*、*SIR4* 遺伝子がアセトン抽出液では *SIR1* 遺伝子の活性化が確認されている^{[2][4]}。先行研究において、梨幼果の水抽出液、アセトン抽出液を添加した出芽酵母ではそれぞれ活性化している遺伝子が異なることが報告されている。そのため、水とアセトンを溶媒として用いた場合では抽出できる寿命延伸物質が異なる可能性がある。本研究では溶媒として酢酸エチルを用いた抽出液を添加した際の寿命延伸効果についてコロニーカウント法を用いて実験を行った。

本研究では経時寿命の概念に基づいて出芽酵母の寿命を観察した。

2. 実験

アセトン抽出後、さらに酢酸エチルを溶媒として用いて抽出を行った梨幼果抽出液の寿命延伸効果について、コロニーカウント法を用いて観察した。操作は以下のとおりである。

YPD 液体培地(1% Yeast extract, 2% Bacto-peptone, 2% D-Glucose)を用いて *S.cerevisiae* W303 株を前培養 [30°C、16 時間、振盪培養(振盪

速度: 140 rpm)] したのち、本培養[30°C、YPD (D-Glucose 濃度 8%) 液体培地、振盪培養(振盪速度: 140 rpm)]を行った。本培養の際、梨幼果酢酸エチル抽出液 1、10、100 µg/ml の各濃度を加えた培養液と酢酸エチル抽出液の溶媒として用いた Dimethyl sulfoxide を 1% となるよう加えた培養液(control)を作成して、本培養から 3 日後に菌体数を 10³ cell/ml となるように希釈し、YPD 寒天培地(1% Yeast extract, 2% Bacto-peptone, 2% D-Glucose, 2% Ager, 蒸留水)に塗布した。これを 48 時間 30°C でインキュベートしコロニーカウントを行った。3 日目のコロニー数を 100% とし、これを 0 日とした。0 日以降は 3 日または 4 日毎に 0 日と同様の菌体数を YPD 寒天培地に塗布し、同様の条件でコロニーカウントを行った。3 日目以降の培養液の OD₆₀₀ 値[紫外可視分光光度計(UV1200UV-visSRECTPHOTOMETER)SHIMADZU]の大きな増減は認められなかったため、菌体が定常期にあると考え、3 日目のコロニー数を 100% として以降の生存率を観察した。

3. 結果および考察

梨幼果酢酸エチル抽出液 1、10 µg/ml を添加した出芽酵母で寿命延伸効果を確認することができたが、100 µg/ml を添加した出芽酵母では寿命延伸効果を確認できなかった。このことから、酢酸エチルで抽出できる物質は低濃度においてのみ寿命延伸効果を示し、高濃度では寿命延伸効果を失ってしまうと考えられる。

[1] 小林正樹、星野俊介、樋上賀一: カロリー制限による抗老化・寿命延伸作用のメカニズム オレオサイエンス Vol.18 (No.2) p.12 (2018)

[2] 長谷川真梨菜: 米子高専専攻科物質工学専攻卒業論文 (2019)

[3] 竹中瑛久: 米子高専物質工学科卒業論文(2022)

[4] 山崎晴日: 米子高専専攻科物質工学専攻卒業論文(2023)

1. 緒言

近年、地球環境における温暖化現象が深刻化している。温暖化対策としてはクリーンなエネルギー開発が求められ、バイオ燃料を原料とするバイオエタノールも再生可能なエネルギーの一つとして注目されている。しかし現在、バイオエタノールは設備維持費や原料調達が困難であるという問題点があり、問題点解決のため優れた発酵特性を有する酵母の探索やストレス対策酵母の開発が進んでいる¹⁾。

そこで本研究では出芽酵母 *Saccharomyces cerevisiae* を使用し、酵母のアルコール発酵で生成されるエタノールの生産性を向上させることに加え、食糧と競合しないセルロース系木質バイオマスを発酵原料とする場合に望ましい並行複発酵を実施可能にするため酵母に高温耐性を持たせることを目的とした。酵母に対して長寿効果を与える梨幼果の抽出液および、その成分のひとつと報告されている Methyl *trans-p*-Coumarate をそれぞれ酵母に添加することにより酵母の発酵量が増加するのではないかと考え、エタノール生産量の向上、酵母の発酵可能温度領域の拡大を検討した。本研究により、将来的にすでにある発酵力の高い酵母に梨幼果を組み合わせることによって、アルコール発酵で生成されるエタノールの生産性向上、設備維持費等の生産コスト削減を目指す。

2. 実験

2. 1 梨幼果抽出液の作成

不要な部分を切斷した後 70%エタノールで消毒を行った梨幼果と蒸留水を、1:1 の割合で混合し、粉碎した。粉碎したものを 6000 rpm で 3 分間遠心分離を行い、上澄みを梨幼果抽出液として、-80 °C で保存した。

2. 2 酵母のガス発生量の測定

実験には、*S. cerevisiae* BY4741 株を使用し、5 mL YPD 液体培地 (Yeast extract 1%, Bact-peptone 2%, D-Glucose 2%) で 30 °C、140 rpm、16 時間の振盪培養で前培養を行った。

この前培養液を、OD₆₀₀=0.1 となるように YPD 液体培地 5 mL へ添加した。これに、梨幼果抽出液 1%、5%、10% Methyl *trans-p*-Coumarate 1 µg/mL、10 µg/mL、100 µg/mL をそれぞれ添加した。この本培養液を 30 °C、39 °C のインキュベーターで 10 日間静置培養を行い、24 時間ごとに電子天秤で重量測定を行い、ガス発生量を測定した。総重量から前日の重量を引きさらに 5 mL の YPD 培地が蒸発した量を引いてグラフ化した。

3. 結果および考察

出芽酵母は 30 °C 付近で発酵を行い、活動最適温度は 38 °C 以下であるため¹⁾ 30 °C および 39 °C で実験を行った。30 °C 条件では control と比較して、梨幼果成分を添加したものはガス発生量の増加が見られた。コントロールと比較して t 検定を行ったところ 30 °C 条件の梨幼果 5%、10% 添加酵母において発生量に優位な差が見られた。

また YPD 培地の糖濃度 5%、10% の比較では培地の糖濃度が高い程発酵量が増加することが分かった。このことより梨幼果抽出液を加えることで糖分量増加したことから発酵力が増加したこととも考えられる。

培養温度 30 °C、39 °C の比較では 20 日間ガス発生量の測定を行った結果、39 °C 条件下では発酵の初速度は 30 °C に劣るもの、時間の経過によるトータル発酵量は同程度になることが分かった。

これらのことから寿命延伸効果を持つ梨幼果には酵母におけるガス発生量を向上させる効果があり、39 °C 培養条件下での発酵力については本実験では明確な上昇は確認できなかったが、39 °C の高温条件下においても寿命延伸効果を発揮する物質を探索しその物質を添加することにより発酵力も上昇するのではないかと考える。

1) 高温・有機酸ストレス耐性出芽酵母の育種と発酵生産への利用, Kakagu to seibutsu

高分子ミセルを用いた光線力学療法

物質工学科5年 松本大知
(指導教員: 穂間由幸)

1. 緒言

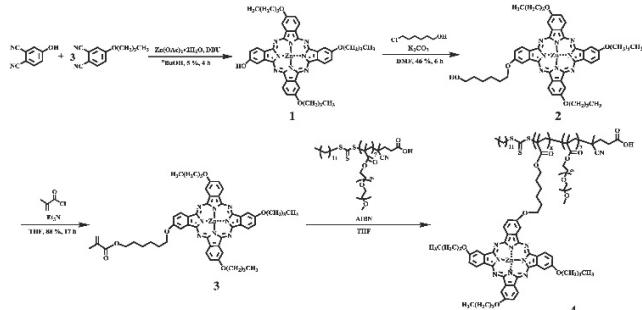
近年、がん治療の一つである光線力学療法(PDT)が注目されている。PDTは光と光増感剤の光化学反応を利用した選択的治療法であり、正常な細胞を傷つけるリスクが少なく、非侵襲的で患者への負担が少ない利点がある。しかし、PDT治療後、体内に残った光増感剤が太陽光と反応し光線過敏症を引き起こすといった課題がある^[1]。この課題を解決するためにドラッグデリバリーシステム(DDS)を用いた光線力学療法の展開が期待されている。DDSとは体内の薬物分布を制御することで薬物の効果を最大限に高め、副作用を最小限に抑える技術である。そこで私たちは、がん組織への集積性の高さ、低毒性などの利点をもつ高分子ミセルをDDSのナノキャリアとして用いることを検討した。

本研究では光増感剤含有ブロック共重合体の合成を行い、先行研究により明らかにされた臨界ミセル濃度(CMC)を用いて乳がん細胞(MCF-7)を用いた光細胞毒性試験を行う。

2. 実験

2-1. POEGMA-b-PBuPc-C₆MAの合成

本研究では近赤外領域に吸収帯を持つフタロシアニンを光増感剤として用いた。溶解性向上のため側鎖にブトキシ基を導入し、環の骨格形成を行った。また、親水性鎖を有するPOEGMAホモポリマーを用いて亜鉛ブトキシフタロシアニン含有ブロック共重合体(POEGMA-b-PBuPc-C₆MA)の合成を行った



Scheme 1 POEGMA-b-PBuPc-C₆MAの合成経路

2-2. 光細胞毒性試験

乳がん細胞(MCF-7)を用いてCMCに調製したPOEGMA-b-PBuPc-C₆MAで光細胞毒性試験を行った。光細胞毒性試験のタイムスケジュールに従い、細胞播種、試料添加、光照射を行い、MTT法により吸光度から細胞細胞生存率を算出し、POEGMA-b-PBuPc-C₆MAの細胞毒性を評価した。

3. 結果および考察

合成物3及びPOEGMAホモポリマーを用いてRAFT重合により、亜鉛ブトキシフタロシアニン含有ブロック共重合体を合成した。¹H NMR測定の結果より、フタロシアニン由来及び主鎖由来のピークがそれぞれ確認されたことから合成に成功したと判断した(Fig. 1)。

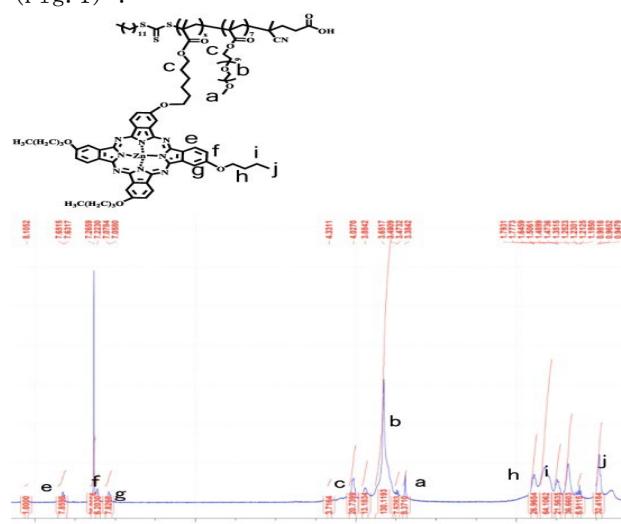


Fig.1 POEGMA-b-PBuPc-C₆MA の ¹H NMR

CMC(0.16mg/mL)における乳がん細胞(MCF-7)を用いた光細胞毒性試験では、光照射を行った細胞において細胞生存率が有意に減少した。詳しい結果については当日の発表にて報告する。

1) Zheng, Y., Li, Z., Chen, H., Gao, Y. : Eur. J. Pharma. Science 144 (2020) 105213

1. 緒言

光線力学療法(PDT)は、癌治療法の1つであり正常細胞を傷つけるリスクが少なく、低侵襲的で患者の身体への負担が少ない治療法である。光と光増感剤の光化学反応を利用し、一重項酸素を発生させ、腫瘍を壊死させる治療法である。¹⁾

PDTに用いられる光増感剤には、第一世代と第二世代がある。第一世代であるヘマトポルフェリン誘導体などは、光増感剤の水溶性が低く、PDTに用いられてきたレーザー光の体内透過性が低いため、細胞表面上の癌にのみ治療可能であった。そこで第二世代には、「生体の窓」と呼ばれる生体浸透性の高い近赤外光を吸収するフタロシアニンなどが研究してきた。²⁾

近赤外光は細胞への高い浸透性を持つが、エネルギーが低く一重項酸素発生率が低いため、光細胞毒性が低下する問題があった。これらの解決のためにアップコンバージョンナノ粒子(UCNPs)の導入を行った。

本研究では、光増感剤を含有した UCNPs の調製において、最適条件の探索と調製したナノ粒子の評価を行った。

2. 実験

2-1. UCNPs の調製

UCNPs の調製として、イットリウム:Y³⁺、イットビリウム:Yb³⁺、ツリウム:Tm³⁺からなる UCN のコアを形成し、コアに非結晶質シリカコーティングとメソポーラスシリカコーティングを行い、そこに光増感剤として亜鉛フタロシアニン(ZnPc)を導入した。

2-2. DLS 測定

調製した亜鉛フタロシアニン含有のアップコンバージョンナノ粒子(UCN@ZnPc)のコアサイズを調べるために、DLS 測定を行った。

2-3. 一重項酸素発生試験

UCN@ZnPc を用いて 416 nm の固定波長測定における光照射前後の吸光度を比較することで、一重項酸素発生能を評価した。評価には、光源に 980 nm の赤色 LED ランプを用いた。

2-4. 光細胞毒性試験

子宮頸癌(HeLa)細胞を用いて光照射処理の有無における細胞生存率への影響を評価した。DMSO を用いて様々な濃度に調整した UCN@ZnPc を使用し、MTT 法による細胞毒性評価を行った。

3. 結果および考察

3-1. DLS 測定

DLS 測定を行った中で最もばらつきの少なかった 0.1 mg/ml に調整した試料の結果を示す(Fig.1)。

Z-Average (d.nm):	116.2	Size (d.nm):	% Intensity:	St Dev (d.nm):
Pdt:	0.277	Peak 1:	129.7	98.6
Intercept:	0.891	Peak 2:	5366	1.4
		Peak 3:	0.000	331.0
Result quality : Good				0.000

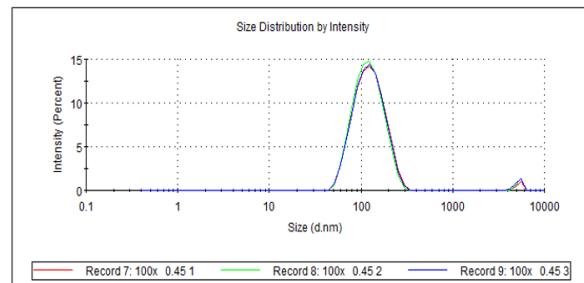


Fig.1 DLS 測定(0.1 mg/ml)

Fig.1 より UCN@ZnPc のコアサイズが 116.2 nm であることが確認できた。今回の結果から PDT に活用できるものであると示唆された。

3-2. 一重項酸素発生試験

光照射前後の 416 nm 固定波長測定における吸光度の結果を示す (Table1)。

Table 1 UCN@ZnPc の量子収率の比較

	ナノ粒子なし	ナノ粒子あり
光照射前	3.3959	3.4195
光照射後	3.3902	3.4017
量子収率(ϕ)	0.00168	0.00521

N=5 サンプル濃度 : 0.5mg/ml

Table 1 より UCN@ZnPc の添加によって一重項酸素発生能が 3.1 倍増加したことが確認できた。

3-3. 光細胞毒性試験

子宮頸癌 (HeLa) 細胞株を用いた毒性評価では、有意な細胞毒性を示した。詳しい結果については、当日の発表にて報告する。

1) S.Moghassemi, A.Dadashzadeh, R.B.Azevedo, O.Feron, C.A.Amorim: *Journal of Controlled Release*, 2021, 339, 75-90

2) Uruma, Y.; Sivasamy, L.; Yoong, P.; Onuma, K.; Omura, Y.; Doe, M.; Osaki, F.: *Bioorg.Med.Chem* 2019, 25, 3279-3284

出芽酵母におけるミトコンドリアの 融合・分裂とチューブリンの関係

物質工学専攻 2 年 山瀬優日
(指導教員: 村田和加惠)

1. 緒言

微小管は、真核生物の主要な細胞骨格の一つで、細胞の形態維持や変化、細胞分裂など多様な細胞機能に重要な役割を果たしており、 α -tubulin と β -tubulin が結合した二量体で、微小管の両端で重合と脱離を繰り返している^[1]。ミトコンドリアは細胞内のエネルギー生産のみならずさまざまな細胞機能に関与する多機能なオルガネラである^[2]。ミトコンドリアの形態制御異常が、神経変性疾患や代謝疾患、老化などに関与することが知られている^[2]。これらの身近な疾患に関与することから、ミトコンドリアの融合と分裂の分子機構は大きな注目を集めつつある^[2]。しかし、ミトコンドリアの融合・分裂について微小管との関係についての研究報告数は少ない。そこで、微小管の重合阻害剤を用いて、微小管の重合がミトコンドリアの融合・分裂にどのような影響を及ぼすのか調べることを目的として実験を行った。

本研究では *Saccharomyces cerevisiae* を用いて微小管重合阻害剤である benomyl (ベノミル)、thiabendazole (TBZ) および微小管安定化剤である nordihydroguaiaretic acid (NDGA) 添加細胞において蛍光顕微鏡観察を行い、微小管重合がミトコンドリアの形態にどのような影響を与えるか観察を行った。また、上記の微小管重合阻害剤添加細胞を用いて ATP 生産量の測定を行い、阻害剤がミトコンドリアの ATP 生産に与える影響を調べた。

2. 実験

2-1. 蛍光顕微鏡観察

S. cerevisiae のミトコンドリア GFP 株である Cox4-GFP 株と微小管 GFP 株である Tub1-GFP 株を用いて、1.5 mL YPG 液体培地で 30 °C、140 rpm、16 時間の振盪培養で、前培養を行った。この前培養液を、OD₆₀₀=0.1 となるように YPG 液体培地 1.5 mL へ添加し、control、ベノミル 25 µg/mL、TBZ 50 µg/mL、

NDGA 125 µg/mL を添加した培養液で 5 時間振盪培養を行い、蛍光顕微鏡観察を行った。

2-2. ATP 生産量の測定

S. cerevisiae Cox4-GFP 株を上記と同じ条件で前培養を行い、control、ベノミル 25 µg/mL、TBZ 50 µg/mL、NDGA 125 µg/mL、antimycin A 2 µg/mL を添加したもので本培養を行った。次に遠心分離を行い、集菌し上清を捨て、新たな培地で再懸濁した。ATP Assay Kit-Luminescence (DOJINDO) を用いて、ATP 生産量を測定した。

3. 結果および考察

蛍光顕微鏡観察は全細胞数を母数として、それぞれのミトコンドリア形態の割合を求めた。ベノミル添加細胞および TBZ 添加細胞のミトコンドリアの局在は点状のものが多く観察され、微小管の局在は点状で伸長阻害や配向異常が観察された。NDGA 添加細胞のミトコンドリアはモヤ状の形態が観察され、微小管は伸長している細胞および、伸長はしていないが配向が正常な細胞が多く観察された。

ミトコンドリアの融合に関与する遺伝子として *FZO1* が知られており、*Δfzo1* は野生株に比べて呼吸量が有意に少ないという報告がある^[3]。ミトコンドリアの融合異常が起こるとミトコンドリアは断片化^[1] (点状) するため、微小管重合阻害剤添加により、ミトコンドリアが点状の細胞においても呼吸能への影響があるのかを調べるために ATP 生産量の測定を行ったところ、ベノミルと TBZ を添加した細胞において、control と比べて ATP 生産量が有意に低い値を示した。

[1] 林 郁子 生化学 Vol80, No6, pp521~530 (2008).

[2] 伴 匠人ほか 化学と生物 Vol53, No1, pp27-33 (2015).

[3] Chang-Lin Chen, Ying-Chieh Chen, Wei-Ling Huang, Steven Lin, Rimantas Daugelavicius, Alexander Rapoport and Chuang-Rung Chang: *Int. J. Mol. Sci.*, vol22, No9, p5, (2021)

キトサンへの海洋生物の付着に関する基礎的検討

物質工学科5年 中澤花
(指導教員: 青木薰)

1. 緒言

世界的に環境保護への関心が高まる近年、キトサンを用いた樹脂への代用が注目されている。

キトサンとは天然由来の塩基性高分子多糖である。一般的にエビやカニなど甲殻類をもとに得る。

キトサンが生分解性などの機能を有する環境適合材料であることに着目し、付着生物選択性についての基礎的検討を行う。先行研究で、キトサン酢酸塩水溶液とアンモニア水を塗布した物体は海洋生物を誘引することがわかった。このことからキトサン(固体)単体でも生物を誘引するのか、生体の大きい生物・微生物を誘引するのか、二つの仮説を検証した。

2. 実験

ペットボトルで作製したトラップ²⁾の中に a)キトサン(固体)、b)キトサン酢酸塩水溶液とアンモニア水によりキトサンを固定したウッドチップ、c)アンモニア水のみを噴霧したウッドチップ、d)未処理のウッドチップ入れた。(図1) トラップを11月下旬から12月上旬(11/21~12/9)に6~9日間中海干拓地内の承水路に沈めトラップ内の生物種と生体数を確認した。



図1 使用したトラップの外観写真

また、承水路の環境水を汲み、キトサン固体の投入の有無で差別化し、自然光の当たる約24°Cの室内条件下で静置し微生物量の変化を比較した。

3. 結果および考察

表1にトラップされた生物種³⁾をまとめた。先行研究では、生物種の誘因に木片が影響している可能性を完全に排除できなかったが、生物活性が低い状況下でも、ウッドチップのみのd)とキトサンが存在するa)、

b)の種と生体数が明らかに異なったことから、キトサンによる生物誘引の可能性はさらに高まった。現段階では明確ではないが、溶解性が低いキトサン固体にはスジエビ科、溶解性が高いキトサン酢酸塩水溶液にはハゼ科を誘引する傾向がみられた。アンモニアを作用させたc)でも誘因種が多かったため、今後、さらに検証が必要である。

表1 各トラップで確認された生物種

		a	b	c	d
6日間放置	11/21~11/27	スジエビ科(2) タニシ科(3) カワニナ属(2) コツブムシ科(6)	タニシ科(3) コツブムシ科(5)	スジエビ科(4) コツブムシ科(1)	捕獲生物なし
	11/27~12/3	スジエビ科(5) タニシ科(2) コツブムシ科(2)	ハゼ科(1) タニシ科(3)	スジエビ科(2)	コツブムシ科(2)
	12/3~12/9	スジエビ科(4) タニシ科(2) カワニナ属(1)	スジエビ科(1) タニシ科(3) コツブムシ科(2)	捕獲生物なし	捕獲生物なし
9日間放置	11/21~11/30	スジエビ科(6) タニシ科(1) コツブムシ科(3)	スジエビ科(2) コツブムシ科(2)	スジエビ科(6)	コツブムシ(2)
	11/30~12/9	スジエビ科(1) タニシ科(1) コツブムシ科(4)	ハゼ科(2) タニシ科(3) カワニナ属(1)	スジエビ科(4)	捕獲生物なし

参考文献

- 栗本瑞希, 米子工業高等専門学校物質工学科 2022年卒業研究論文
- ”魚を捕まえてみよう”.遠賀川河川事務所.
https://www.qsr.mlit.go.jp/onga/learning/research/get_fish.html (参照 2024-11-12)
- 山根常正, 「宍道湖と中海の魚たち」, 山陰中央出版社, (2007)

米子湾へ流入する河川の流況と負荷量の関係

物質工学科5年 砂山遙香
(指導教員: 藤井貴敏)

1. 緒言

中海表層の水質に影響を及ぼす汚濁負荷には、大きく分類すると、流域から流れ込む外部負荷、在来湖底からの溶出及び浚渫窪地から溶出する内部負荷がある。令和5年度の中海の水質及び流動会議ではこれらのうち汚濁負荷の影響は流入負荷が8割を占めるというシミュレーション結果が報告されている¹⁾。米子湾中央部では全窒素、全リンの影響は主要な流入河川である加茂川、新加茂川流域が約4割を占めている。そのため、流域からの負荷対策を行う上で、両河川からの流入負荷を把握することは重要である。本研究では、平常時の水質及び河川流量データの収集を行い、河川固有のL-Q式(L : 汚濁負荷量、 Q : 流量)を求め、汚濁負荷を推算するモデル式を検討した。

2. 実験

調査は調査日からさかのぼり基本的に2日間無降雨日で実施した。調査地点は、加茂川及び新加茂の下流部に位置する天神橋、西大谷橋とした。図1に調査地点の地図を示す。現地調査では水質計(MS5, HYDROLAB)を用いて水温、塩分濃度、pH、DO、ORPの測定を行った。流速は浮子法で測定し、河川幅と水深から得られた河川断面積を乗じて流量を算出した。採水はステンレス製のバケツで表層水を採取した。持ち帰った水は当日中にガラス纖維ろ紙(GF/B, Whatman)でろ過をして、浮遊物質、COD、全窒素、全リン濃度をJIS K 0102に準拠し測定を行った。各河川からの汚濁負荷量は分析により得られた各種濃度に流量を乗じて算出した。



図1 調査地点(国土地理院)

3. 結果および考察

図2に加茂川(天神橋)、新加茂川(西大谷橋)における、負荷量 L と流量 Q 関係を示す。流量と負荷量を各河川で比較をすると、河川の汚濁特性を明らかにすることができ、他の河川との比較や、流量増減による変化を知ることができる。図2のL-Q式($L = aQ$)の傾き a を比較すると、天神橋に比べ西大谷橋はCOD負荷量が流量に大きく依存することが分かる。加茂川は日野川の一部を取水して、旧市街地を流下する河川である。日野川は環境基準に適合した河川であり、平常時は非特定源からの影響が新加茂川と比べ低いと考えられる。一方で、新加茂川は上流から中流域が農地であり、耕作の影響を受ける河川である。平常時でも貯水池や水田などから流入があるため、流量の増加によりCODの負荷量が加茂川よりも高くなっていると考えられる。以上の結果より、負荷対策は新加茂川流域で行なうことによって米子湾へ及ぼす影響を軽減できると言える。

今回は無降雨日で調査を行なったことから、平水時における汚濁特性を調査した結果であり、流量は特に夏季に増加する傾向にあった。流量の増加は汚濁物質の濃度を下げる効果もあるが、特に新加茂川ではCOD濃度の低下には至っていない。そのため、農薬の適切な散布量の徹底、代掻き時の水田の落水防止などの対策をすることが重要であると考える。

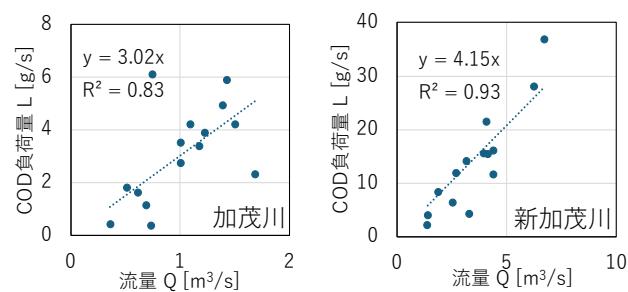


図2 加茂川(天神橋)、新加茂川(西大谷橋)における、負荷量 L と流量 Q 関係

1) 島根県、令和5年度中海の水質及び流動会議報告事項、1-15、(2023)。

石炭灰造粒物を用いた浚渫窪地の埋め戻しによる 栄養塩溶出抑制効果の持続性に関する検証

物質工学科 5 年 角恭輔
(指導教員 : 藤井貴敏)

1. 緒言

1963 年から 2002 年にかけて行われた中海の干拓事業により、湖底から大量の土砂が掘り出され、これに伴い、中海の総面積の約 1 割に及ぶ 8 km² の浚渫窪地が残った。浚渫窪地内では水の入れ替わりがほとんどなく、有機物を多く含む堆積物が酸素消費速度を増加させ、貧酸素状態となり高濃度の栄養塩や硫化水素が溶出し、蓄積している¹⁾。

海域の浚渫窪地は、中海に限らず、貧酸素状態であるため、大規模な窪地の埋め戻しによる周辺海域の水環境の改善効果を把握・評価しつつ、浚渫窪地を埋め戻すことが必要であるとされている。窪地の埋め戻しには、海砂や港湾の浚渫土を使用する事例が多いが、海砂採取が全国的に禁止される傾向にあることや、浚渫土は発生量が少なく、敷設した後、再浮上して有機物濃度が増加する課題もある²⁾。

以上を背景に、中海の錦海・穂日島町に位置する浚渫窪地では、産業副産物である火力発電所から発生した石炭灰をセメントで固めた石炭灰造粒物を用いて埋め戻しが行われた。当窪地は 2019~2022 年度の 4 年間にかけて窪地面積の 1/4 ずつ埋め戻しが行われている。本研究では、完全埋め戻しが行われた地点とその周辺の原地形において完全埋め戻しを行った 2 年後までの、栄養塩および硫化水素濃度を実測し、溶出抑制効果を検証した結果を報告する。

2. 実験

調査地点を図 1 に示す。St. 1、5、6 中海の原地形で、St. 2、3、4 は浚渫窪地の埋め戻し地点である。



図 1 調査地点

全地点の鉛直方向の水温、塩分、溶存酸素濃度を多項目水質計 (MS 5, HYDRO LAB) を用いて測定した。採水したサンプルは 0.5 L ボトルに保管して実験室に持ち帰り、ガラス纖維ろ紙 (GF/F, Whatman) を用いてろ過し、得られたろ液について栄養塩 ($\text{NO}_3\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{PO}_4\text{-P}$) 濃度測定を行った。栄養塩

濃度は多項目迅速水質分析計 (DR/2500, HACH) により測定を行った。 H_2S 濃度測定用のサンプル水は現地にて硫化亜鉛として固定した。固定サンプルはメチレンブルー法を用いて H_2S 濃度を測定した。

3. 結果および考察

地点の湖底直上水における $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度の結果を図 2 に、 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度の結果を図 3 に示す。

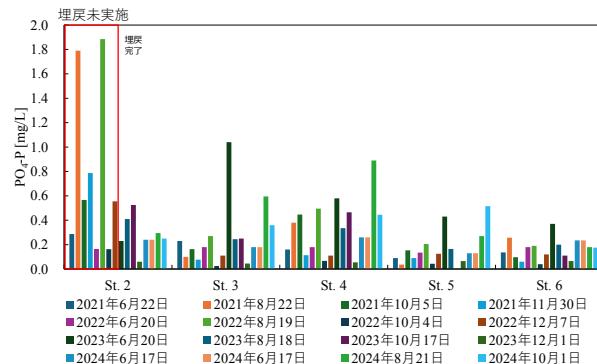


図 2 湖底直上水の $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度

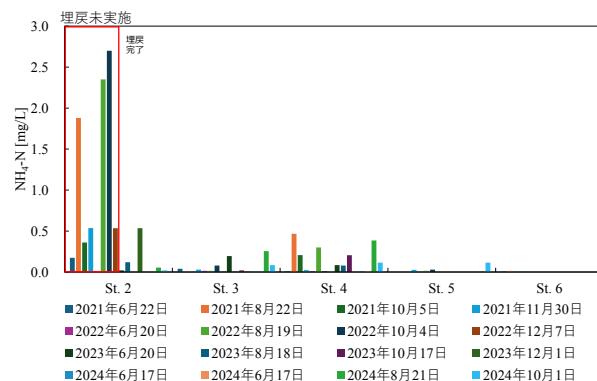


図 3 湖底直上水の $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度

St. 2 は埋め戻し前の 2022 年は $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度および $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度は最大でそれぞれ、2.70、1.89 mg/L であった。一方で、埋め戻し後の 2024 年ではそれぞれ最大で、0.39、0.24 mg/L であり、底質からの栄養塩溶出抑制効果が認められた。直上水の栄養塩濃度では、2024 年 10 月まで栄養塩の溶出抑制効果は持続していることが分かる。

1) 山本民次ら、水環境学会誌、45(5)、207-221 (2022).

2) 中村由行著、先端海洋科学と技術社会のジャーナル、12(2)、43-50(2006).

散水ろ床法およびファインバブルを用いた 酸素供給による米子水鳥公園の環境浄化効果の検証

物質工学科 5 年 仲西美月
(指導教員 : 藤井貴敏)

1. 緒言

米子水鳥公園内にあるつばさ池は、中海の干拓地の一部を水鳥の生息地として残した汽水の人工湿地であり（水面積 17 ha, 平均水深 60 cm）¹⁾、西日本屈指の野鳥の生息地として知られる。その一方で、鳥類の排泄物等による藻類の大量発生や硫化水素の発生、浮泥の堆積が問題となっている。本研究では池内の全リン、全窒素濃度を低減するため、ヨシの生育する沿岸に池水を汲み上げ、土壤に散水して浄化する方法を導入して効果を検証した。さらに、ファインバブル装置を導入し、浄化効果の検証を行った。

2. 実験

つばさ池で散水ろ床法を実施するため、池水を汲み上げるポンプ(40PSPZ-4031B、三相電機)を 2 台設置した。実際の汲み上げ流量は 150 L/min で、2024 年 4 月 23 日～9 月 24 日の期間で装置を稼働させた。ポンプから約 250 m のパイプを通じて排出された池水は沿岸土壤を通過し、つばさ池本体に流出した。ファインバブル装置は陸域で音がほとんど聞こえないよう水中ポンプ型を採用した。海水用チタンポンプ(40TM2.25S、鶴見製作所)にノズルを取り付け、空気を自給させて、ファインバブルを発生させた。装置の空気流量は 2.6 mL/min、発生するファインバブルのモード径は 40～60 μm であった。装置は水鳥公園本館（ネイチャーセンター）から沖に約 100 m 離れた位置に 3 台設置した。装置の稼働期間は 2024 年 5 月 23 日～9 月 17 日である。

散水ろ床による効果を検証するため、公園内の池の沿岸の 5 地点で採水を行った。全窒素 (TN)、全リン (TP)、浮遊物質 (SS)、透視度の測定は JIS K 0102 に準拠して行った。また、クロロフィル a (Chl.a) はアセトン抽出法で測定を行った。ファインバブルによる効果を検証するため、装置周辺の 5 地点、装置から離れた 1 地点で酸化還元電位 (ORP) を測定、強熱減量 (IL) を算出、底生生物(ベントス)の観察を行った。

3. 結果及び考察

土散水ろ床法の効果を検証するため、散水前後の TN 及び TP 濃度の濃度差を Fig. 1 に示す。散水後は散水前より TN 及び TP 濃度ともに減少していることから、つばさ池のヨシ等の抽水植物及び微生物の栄養塩除去・固定効果が表れていることが分かる。装置の平均流量と稼働日数から、TN として、6.27 kg、TP として 0.96 kg 除去されたと計算される。

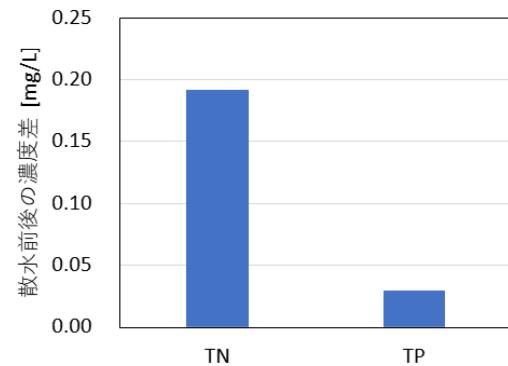


Fig. 1 散水前後の TN 及び TP 濃度差

ベントスの定量調査結果を Fig. 2 に示す。St.a から St.e まではファインバブル装置周辺の採取地点で、St.f は装置から離れた採取地点である。St.a から St.e は St.f と比べ、装置稼働 1 ヶ月以後では、出現する生物数及び種類数が増加していることから、土壤の有機物分解機構がファインバブルにより変化していると考えられる。

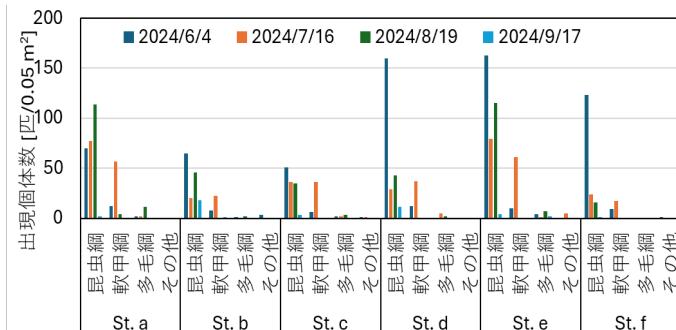


Fig. 2 ベントスの出現個体数

1) 中村雅子・神谷要・相崎守弘、日本陸水学会 講演要旨
集 71, 30 (2007)

1. 緒言

貴金属の産出地は偏在しており、本邦では輸入頼らざるを得ない状況となっている。本研究では、溶媒抽出という手法を用いて貴金属を回収し、なるべく輸入に頼らない循環型社会の形成を最終目標としている。

これまでの研究では、ホスホニウムカチオンの置換基やアルキル鎖長の違いによる抽出特性の評価を行ってきた。本研究では、多種のホスホニウム塩を合成、比較し、Au(III)に対する抽出特性を比較した。

2. 実験

本研究では Au(III) の抽出剤としてホスホニウム塩を用いた。ホスホニウム塩は Phosphonium Bromide と LiN(SO₂CF₃)₂ を dichloromethane 中で混合して得た。その後、15 回の純水洗浄を行い精製した。

溶媒抽出特性は分配比の濃度依存性を測定した。水相は 1 M の HCl に溶解した 100 ppm の Au(III)とした。有機相はジクロロエタンに溶解したホスホニウムイオン液体を 0.5~5 mM の任意の範囲とし、A/O=1.0 の条件下で溶媒抽出法を行った。10 分間の静置を行い、水相を分液した。原子吸光分析から、水相濃度 ([M]_{aq}) を決定した。また、抽出前濃度と抽出後濃度の差分を有機相濃度とし、分配比 ($D = [\text{Au(III)}]_{\text{org}} / [\text{Au(III)}]_{\text{aq}}$) を求めた。

3. 結果および考察

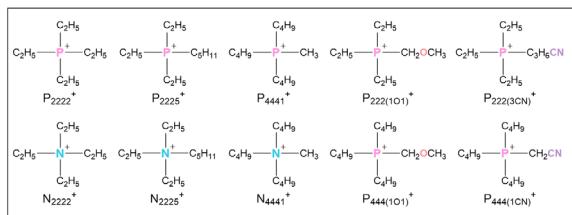


図 1 使用したイオン液体のカチオン構造

(アニオン: bis(trifluoromethanesulfonyl)amide)

ホスホニウム塩は水相中の塩化物錯体と会合体を形成し、アニオン交換反応によって Au(III)を抽出する。ここで Au(III)は、1 M 塩酸中では、[AuCl₄]⁻として溶存していることが知られている。¹

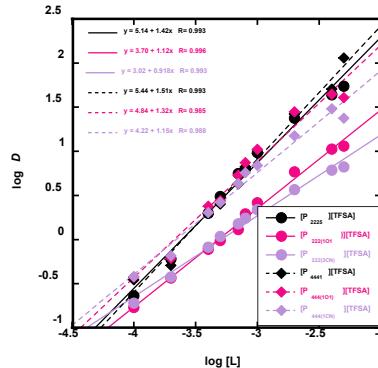
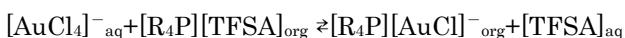


図 2 種々の置換基を有するホスホニウムイオン液体系溶媒抽出

ここで、抽出平衡定数を K_{ex} 、分配比を D とすると、分配比は以下のように定義される。

$$\log D_{\text{Au(III)}} = \log K_{\text{ex}} + \log [\text{R}_4\text{P}][\text{TFSA}]$$

$\log D_{\text{Au(III)}}$ と $\log [\text{抽出剤濃度}]$ の切片が抽出平衡定数に該当する。各抽出剤濃度と分配比の対数にした際の依存性を図 2 に示す。

HSAB 則では、柔らかい酸と柔らかい塩基は結合しやすいため Au(III) とシアノ基が強く結合していると考えられるが、本研究では Au(III) とアルキル基のペアが 1 番抽出された。これは、置換基の導入によって、疎水性が低下し、形成した会合体が有機相へ分配される効果が低下したためと考えられる。そこで、

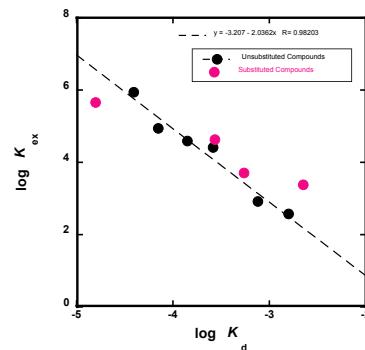


図 3 COSMO-RS 法から推定された抽出剤の分配係数と抽出平衡定数の関係

COSMO-RS 法から算出した分配比の結果と比較すると、疎水性の低下によって置換基を導入したホスホニウムイオン液体の抽出平衡定数は低下したが、相互作用が向上した効果によって、その低下はある程度抑えられていることが示唆された (図 3)。

1) M. Matsumiya et al, *J.electrochem. Soc.* **169** (2022) 082513.

専攻2

DFT 計算に基づく新規硫黄系正極材料の解析

物質工学専攻1年 篠田和希 (指導教員: 谷藤尚貴)

1. 緒言

近年、小型電子デバイスや電気自動車等の普及により二次電池の性能向上が急速に求められている。二次電池の性能は主にエネルギー密度とサイクル特性によって評価される。現在の二次電池の主流であるリチウムイオン二次電池は、リチウム炭素化合物（理論容量密度：372 Ah/kg）の負極とリチウム遷移金属酸化物（140 Ah/kg 前後）の正極で動作している。無機系の電池材料は、サイクル特性に優れる一方で理論容量が低く、今後の容量拡張も難しい。負極材料については金属リチウムに変更することで、大幅な容量拡大が可能である一方で、対応する正極材料の開発は進んでいない。昨年度は、有機ポリスルフィドの新規開発を行うとともに、それを導入した全固体電池を作製して、その充放電試験を行い評価することで、有機系・硫黄系電池の欠点であるサイクル特性の克服を試みた。今年度は、新規硫黄系正極材料について DFT 計算による解析を行い、材料が電池の性能に及ぼす影響の解明を試みた。

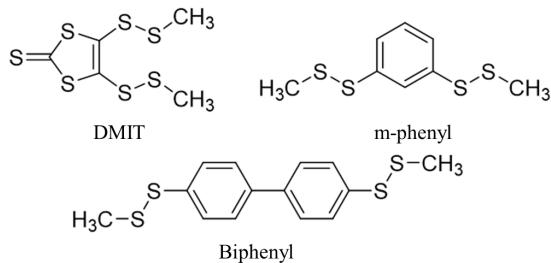


図1 本研究で検討したモノマー構造

2. 計算

GAUSSIAN16 を用いて、PM7 レベルで簡易的に構造を最適化した後、GMMX を用いて構造探索を行った。力場には MMFX94 を用いた。得られた全ての構造について、 ω B97XD/6-311++G** レベルで構造最適化と振動解析を行った。得られた電子エネルギーを比較し、最も安定だった分子について、HOMO-LUMO ギャップと、LUMO の分布を計算した。

3. 結果および考察

構造探索の結果から、各モノマーについて 6 種類の安定構造の候補が得られた。

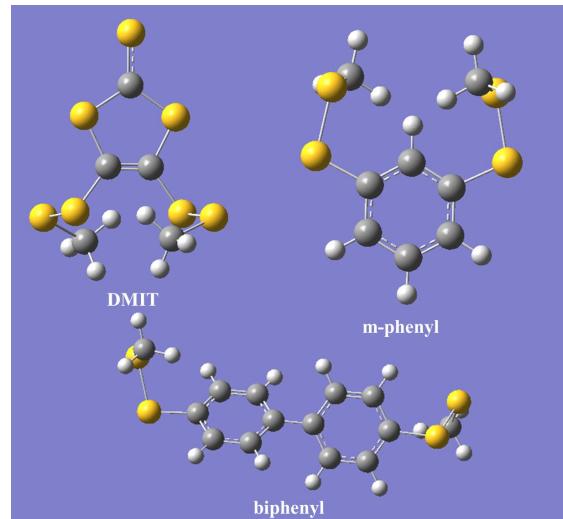


図 1 種々のモノマーの最安定構造

図1に、量子化学計算から得られた、モノマーの最安定構造を示す。硫黄原子の持つ結合が柔軟であることから、各構造間のエネルギー差はわずかであったが、一部の元素間の斥力に基づき、安定性に差が生じたものと推測される。

表 1 各モノマーのエネルギー準位

	HOMO/ eV	LUMO/ eV	gap/ eV
Biphenyl	-8.033	-0.002	8.031
m-phenyl	-8.049	0.731	8.780
DMIT	-8.340	-0.700	7.640

表 1 は DFT 計算から算出した、エネルギー準位である。本研究で対象としている化合物は、正極材料としての利用を志向していることから LUMO のエネルギーが重要となる。したがって、DMIT が化合物間で最も小さいエネルギーを示すことから、電子との親和性が比較的高いことが予想される。また、HOMO-LUMO ギャップの観点からも、DMIT は最も低い値を示しており、電気化学的に反応性に富む可能性を示唆する結果であった。

1) J.-D. Chai and M. Head-Gordon, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 10, 6615 (2008)

新しい紫外線保護剤創製を志向した 化粧品分析法の開発

物質工学専攻1年 八田 友維
(指導教員: 谷藤 尚貴)

1. 緒言

紫外線はビタミンDの合成に必須な一方で、日焼けやシミの生成等、人体へ悪影響を与える電磁波であることが知られている[1]。現在は、紫外線防御を目的とした日焼け止めが、多くのメーカーから販売されている。また、近年開発された商品では、光からの保護成分に加えて、多様な機能を添加することで、消費者のニーズに応えている。日焼け止めは、SPFやPAといった指標により評価されるが、この試験は人体へ紫外線を照射し、人為的に日焼けを起こす必要がある[2]ため、高コスト・身体への高負荷といった課題がある。

そこで本研究では、光学特性の評価に用いられる紫外可視分光光度計を採用して、手軽に日焼け止めを分析できる手法の開発を試みることにした。市販の日焼け止めに使用される紫外線防御成分には、紫外線吸収剤・紫外線散乱剤の2種類が存在している。前者はメトキシケイヒ酸エチルヘキシルを代表例として、有機化合物中の π 共役系による光吸收-熱失活で機能する。後者は、酸化チタンなどの金属酸化物の微粒子が光を散乱することで機能している。日焼け止めはこの二者のいずれか、あるいは両方が使用されており、剤型もジェル状やパウダー状、近年は固体スティック状等様々な物が存在する。今回は、市販されている多様な製品について、分析条件を最適化した結果を報告する。

2. 実験

市販の日焼け止め製品27種類の原液について、特別な処理無しで、UV-Vis領域の相対拡散反射測定を行った。次に、各日焼け止めを秤量した後に、任意の量(日焼け止めに対して1:100倍の質量)のポリテトラフルオロエチレン(以下PTFE)粉末を加えて、乳鉢で混合することでペースト状または粉状の試料とした後に、相対拡散反射測定を行った。スペクトルのノイズは積算回数を増やすことによって解消を試みた。

3. 結果および考察

紫外線吸収剤、散乱剤の両方を使用した日焼け止めジェルAについて、原液の状態で測定したスペクトルでは、紫外領域に幅広い吸収帯が観測されたが、その吸収極大については確認できなかった(図-1)。これは、ジェルに含まれる紫外線防御成分の濃度が極めて高く、相対拡散反射法の条件では得られる反射光が少なくなり、波長別の反射光強度の比較を装置で判別できないことが予想された。そこで、ジェルAと反射率の

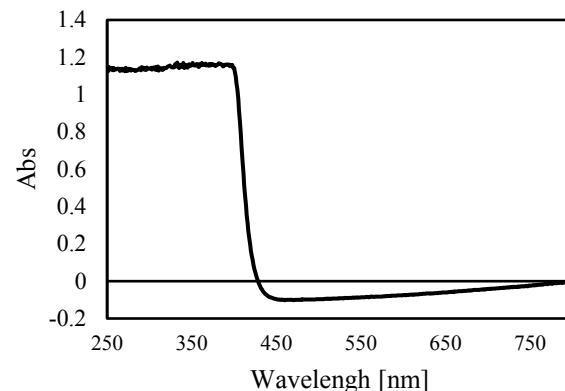


図-1. 日焼け止めジェルA(原液)のスペクトル

高いPTFE粉末を1:99の割合で混合し、日焼け止め原液を100倍に分散させた試料を作製した。また、原液の割合が著しく低下することをふまえて、積算回数を20回に設定して吸収強度の低い試料に対応した測定を行ったところ、原液による測定結果とは異なり、350nm、313nmに吸収極大を有するスペクトルが観測された(図-2)。また、積算回数を増やすことにより、データが平均化されてノイズの少ない滑らかなスペクトルが得られることも明らかになった。

発表では、メーカー・成分別に加えて、ジェル状製品の他にクリーム状、パウダー状、固体スティック状等の様々な製品タイプに関する測定結果について、併せて説明する。

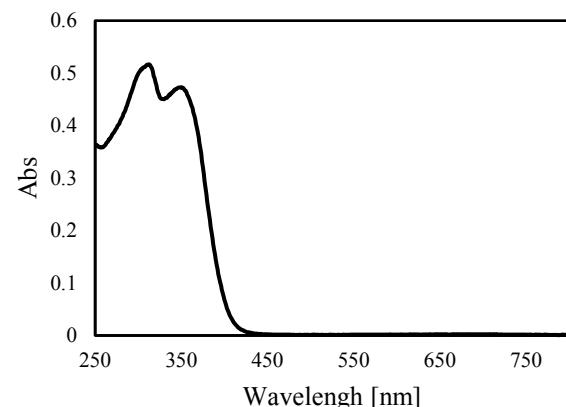


図-2. PTFEで100倍に分散した日焼け止めジェルA(積算回数20回)のスペクトル

- [1] J. D’Orazio, S. Jarrett, A. Amaro-Ortiz and T. Scott, *Int. J. Mol. Sci.*, **14**, 12222-12248(2013)
 [2] 日本化粧品工業連合会 SPF専門委員会, *J. Soc. Cosmet. Chem. Jpn.*, **26** (3) 207-214 (1992)