

神奈川工科大学
環境化学技術研究所研究成果報告書

第 7 号

平成 28 年度

神奈川工科大学
工学教育研究推進機構

目次

1. 有機化合物の光触媒分解に及ぼす酸化チタンの表面方位や表面処理法、及び紫外線波長の影響
応用化学科 伊熊泰郎 1
2. 鉄置換によりフォトクロミズムを示す塩化ケイ酸カルシウムマグネシウム
応用化学科 竹本稔 8
3. バイオミネラリゼーション法を利用したヒドロキシアパタイト/ポリイミド微粒子状複合材料
の創成と有害ガス吸着特性の評価
応用化学科 三枝康男 12
4. 光線力学療法への展開応用を目指したフラーレン誘導体の構造と活性評価
応用化学科 高村岳樹 16
5. 化学ループ利用による環境対応型プロセスの研究
応用化学科 大庭武泰 19

有機化合物の光触媒分解に及ぼす酸化チタンの表面方位や表面処理法、及び紫外線波長の影響

研究者名： 応用化学科 伊熊泰郎

1. 研究の目的

酸化チタン単結晶光触媒上と光触媒活性がないガラス板上での各種有機化合物の分解を複数の紫外線波長で調べ、酸化チタン表面酸素が光触媒活性に影響を与えると予想される場合（直鎖の分子で二重結合を含むもの）と影響を与えないと予想される場合（ベンゼン環を含む有機化合物）において、その分解速度や分解機構に与える酸化チタン光触媒の表面状態、紫外線波長などの影響を明らかにすることを目的とする。ここで得られた知見は、光触媒の高効率化に役立つ情報となる。

2. 研究の必要性及び従来の研究

平成 27 年度までに行った研究成果は次のとおりである。主要波長が 310 nm と 360 nm の紫外光の強度分布測定を行い、それぞれ 312 nm と 366 nm に最大ピークがあることを確認した。この紫外光を用い、光触媒ルチル型単結晶 TiO_2 (001) 面によるリノール酸などの分解速度を測定したところ、分解速度は湿度の影響を受けること、紫外光波長が短い方が質量変化が大きい（有機物の種類に依存するようであるが）こと、などを明らかにした。このリノール酸の分解反応を顕微鏡で観察した結果、312 nm 紫外光を照射すると、未反応のリノール酸面積の減少が観察された。さらに、単結晶上でのメチレンブルー (MB) の分解反応は非常に遅いものであるが、それを分光光度計で追跡する方法を確立し、分解速度を測定した。MB の濃度はリノール酸の濃度より低いので、その分解速度をリノール酸の分解速度と直接比較できないが、この 2 つは匹敵するものであった。NMR により、リノール酸の光触媒分解速度を追跡する方法を確立した。その結果、紫外線照射により 2 重結合の数が減少したことが明らかになった。酸化チタン上のリノール酸の接触角測定は周りの雰囲気の影響を強く受けることが明らかとなった。それを制御するために、測定装置をアクリル板製の容器内に入れ、温度と湿度を一定にした測定を行った。

3. 期待される効果

光触媒による有機物の分解過程と単なる分解過程の違いが明らかになると、有機化合物の無害化に向けた活動方針を立てることができる。

4. 研究の経過及び結果

光触媒によるリノール酸の分解を H-NMR で追跡した結果を図 1 と図 2 に示す。図 1 は 366 nm の UV を照射した結果であり、図 2 は 312 nm の UV を照射した結果である。

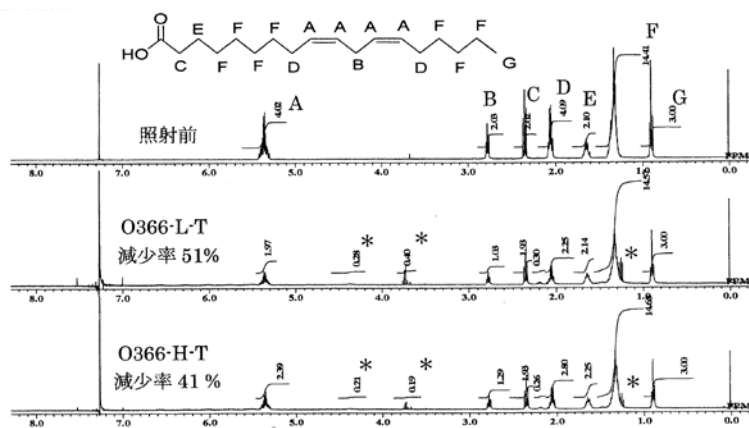


図 1. UV (366 nm) 照射した光触媒によるリノール酸の変化(H-NMR)

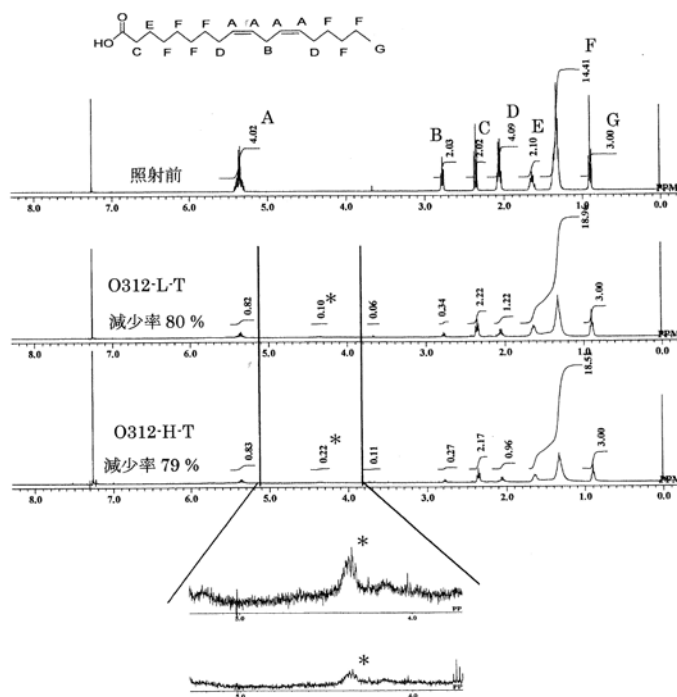


図 2. UV (312 nm) 照射した光触媒によるリノール酸の変化(H-NMR)

図 1, 図 2 の A~G はその位置に存在する H に付けた名前である。図 1 では、UV の照射により、A の水素が 40~50%減少しているが、*印の位置に新規のピークが見られる。一方、図 2 では、A の水素が約 80 減少しているが、*印の位置の新規のピークは非常に小さい。366 nm では 2 重結合が途中まで分解したが、312 nm では完全に分解していることを示している。つまり、UV の波長により、分解のされ方（あるいは速度）が異なることが明らかである。

光触媒による有機化合物の分解過程を調べるために、o-サリチル酸と m-サリチル酸の分解を FTIR や H-NMR で調べた。m-サリチル酸の結果を図 3 に示す。図から、カルボキシル基

の C=O 結合の分解は酸化チタンの存在や UV の波長の影響をあまり受けないようである。

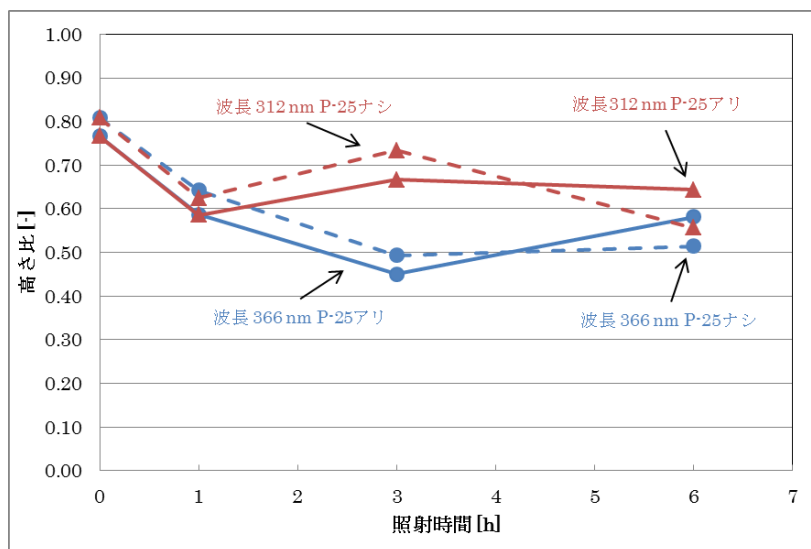


図 3. FT/IR による m-サリチル酸カルボキシル基 C=O 結合の時間毎の高さ比の変化
(青○・波長 366 nm、赤△・波長 312 nm、実線・単結晶アリ、破線・単結晶ナシ)

一方、o-サリチル酸の H-NMR の結果を図 4、図 5 に示す。図 4 中の①～④は異なる水素を示している。図から、酸化チタンなしで UV 照射するとベンゼン環水素は減少しているが、酸化チタンが存在する方が減少が早いこと、さらに④の水素が早く減少することが分かる。図 5 では、312 nm の UV で④の水素の減少が早いようである。

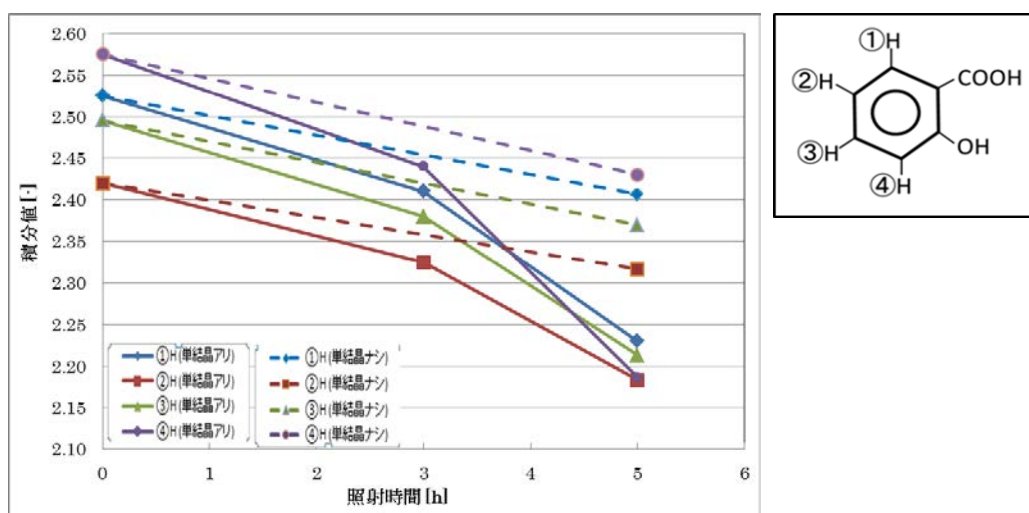


図 4. 酸化チタンの有無による o-サリチル酸のベンゼン環水素の時間変化
(照射波長 366 nm ・ 照射距離 70 mm)

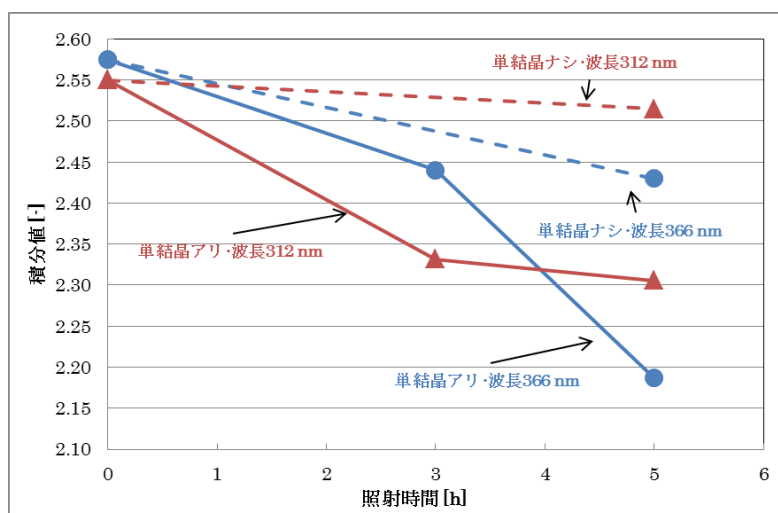


図 5. H-NMR による *o*-サリチル酸のベンゼン環水素④部分の時間毎の変化 (青○・波長 366 nm、赤△・波長 312 nm、実線・単結晶アリ、破線・単結晶ナシ)

光触媒による有機化合物の分解は光触媒の表面で進行するので、光触媒の濡れ性も問題になる。図 6 は酸化チタン(001)面上での各種有機化合物や水の接触角が UV 照射によりどう変化するかを示している。大部分の有機化合物の接触角は UV 照射によって変化しないが、水の接触角は大きく変化し、エチレングリコールでは多少変化する。これらの分子構造を考えると分子に存在する OH 基が濡れ性に影響していると思われる。

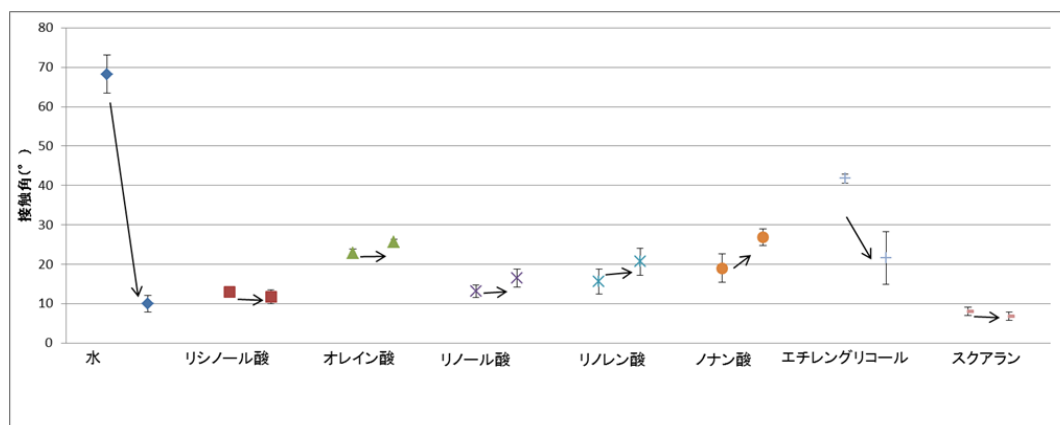


図 6. UV 照射前後での各物質の接触角の変化 (酸化チタン(001)面)

酸化チタン表面に水が付着していることが濡れ性に影響する可能性がある。そこで、湿度を変えて水の濡れ性を測定した結果を図 7 に示す。図の結果はばらつきがあるが、湿度が濡れ性に影響しているようである。

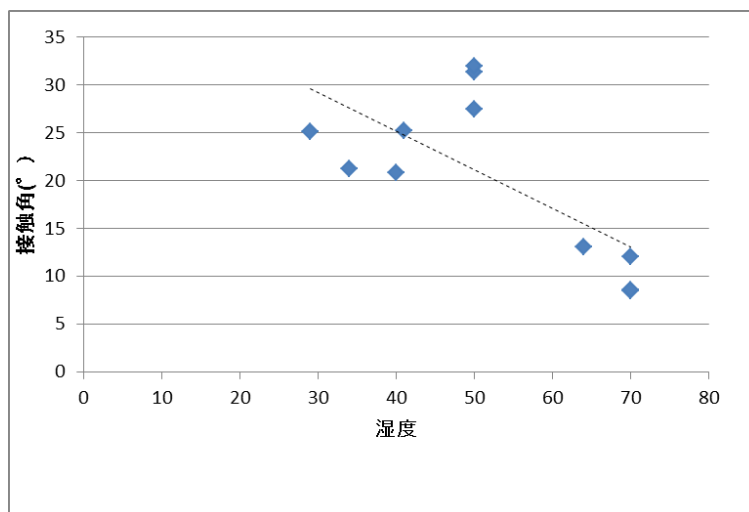


図 7. UV 照射時の湿度の違いによる水の接触角 (酸化チタン(001)面)

5. 今後の計画

酸化チタン表面酸素が光触媒反応に影響を与えると予想される場合（二重結合を含む直鎖の有機化合物分子で自動酸化しないオレイン酸）と影響を与えないと予想される場合（ベンゼン環を含むメチレンブルーやベンジルアルコールなどの有機化合物）において、その分解速度や分解機構に与える酸化チタン光触媒の表面状態、紫外線波長などの影響を明らかにする。平成 27、28 年度は FTIR や H-NMR を用いて分析したが、情報量が少なく、分解についての決定的な証拠が見出せていない。そこで、今後は GC-Mass や HPLC を用い、生成物に関する新しい情報を得る必要がある。これにより、ベンゼン環の有無と分解過程の違いが明らかになる。さらに、酸化チタン上の有機化合物の濡れ性と湿度の関係も調べる必要がある。

6. 研究成果の発表

6.1. 印刷論文

- (1) D.P. Kumar, N.L. Reddy, B. Srinivas, V. Durgakumari, V. Roddatis, O. Bondarchuk, M. Karthik, Y. Ikuma, M.V. Shankar, "Stable and active $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$ nanostructured catalyst for proficient hydrogen production under solar light irradiation," *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 146, 63-71 (2016).
- (2) 井田浩紀、丹羽紘一、伊熊泰郎、"メソポーラス酸化ケイ素の合成における攪拌速度の影響—材料分析室利用研究成果、その XXVI (1)—," 神奈川工科大学研究報告 B, 40, 29-32 (2016).
- (3) A.J. Atanacio and Y. Ikuma, "Surface Segregation of Niobium and Tantalum in Titanium Dioxide. Overview," *J. Am. Ceram. Soc.*, 99 [5] 1512-1519 (2016).

6. 2. 口頭発表とポスター発表

- (1) Y. Ikuma, M. Yamana, S. Yokose, M. Mitsugi, S. Anandan, and K. Niwa, "Structure of rutile TiO_2 (001) surface inferred from surface x-ray diffraction measurement," IUMRS-ICEM 2016, Singapore (July 5, 2016).
- (2) 伊熊泰郎、山名誠、三ツ木将裕、大峠聖也、丹羽紘一、田尻寛男、坂田修身、"ルチル型酸化チタン(001)面の表面構造と光触媒活性の関係、" 日本セラミックス協会第29回秋季シンポジウム(2016.9.7).
- (3) 坂井雅幸、丹羽紘一、伊熊泰郎、"トリブロックコポリマーを用いたメソポーラスシリカの合成と評価、" 第32回日本セラミックス協会関東支部研究発表会(2016.9.20).
- (4) 伊藤大輝、立石凌一、丹羽紘一、伊熊泰郎、"ルチル型酸化チタン単結晶(001)面上でのリノール酸の分解、" 第32回日本セラミックス協会関東支部研究発表会(2016.9.21).
- (5) 楠京介、關澤俊、伊熊泰郎、丹羽紘一、"ルチル型酸化チタン単結晶(001)面上でのメチレンブルーの分解、" 第32回日本セラミックス協会関東支部研究発表会(2016.9.21).
- (6) 山田一貴、永原裕希、丹羽紘一、伊熊泰郎、"KIT-6 シリカなどの合成に及ぼす攪拌速度と温度の影響、" 第32回日本セラミックス協会関東支部研究発表会(2016.9.21).
- (7) 保苺大樹、丸山岳巳、黒田大生、丹羽紘一、伊熊泰郎、"ルチル型酸化チタン単結晶上でのUV照射によるリノール酸の接触角の変化、" 第32回日本セラミックス協会関東支部研究発表会(2016.9.21).
- (8) Y. Ikuma, K. Niwa, "Surface orientation dependence of photocatalytic activity of TiO_2 ," 5th IUMRS WMS, Rizhao, China (October 20, 2016).
- (9) Y. Ikuma, M. Mitsugi, M. Yamana, S. Anandan and K. Niwa, "Structure development of UV-irradiated rutile TiO_2 (001) surface inferred from surface x-ray diffraction measurement," IUMRS-ICA 2016, Qingdao, China (October 21, 2016).
- (10) 坂井雅幸、丹羽紘一、伊熊泰郎、"トリブロックコポリマーを用いたメソポーラスシリカの合成と評価、" 第11回セラミックフェスタ in 神奈川(2016/12/17).
- (11) 保苺大樹、丸山岳巳、黒田大生、丹羽紘一、伊熊泰郎、"UV照射したルチル型酸化チタン単結晶上での有機物の接触角、" 第11回セラミックフェスタ in 神奈川(2016/12/17).
- (12) 楠京介、丹羽紘一、伊熊泰郎、"ルチル型酸化チタン単結晶(001)面上におけるm-サリチル酸の分解、" 第11回セラミックフェスタ in 神奈川(2016/12/17).
- (13) 伊藤大輝、丹羽紘一、伊熊泰郎、"ルチル型酸化チタン単結晶(001)面によるサリチル酸の分解、" 第11回セラミックフェスタ in 神奈川(2016/12/17).
- (14) 山田一貴、永原裕希、伊熊泰郎、丹羽紘一、"KIT-6の合成に及ぼす温度の影響、" 第11回セラミックフェスタ in 神奈川(2016/12/17).
- (15) Y. Ikuma, M. Yamana, M. Mitsugi, S. Anandan, K. Niwa, "UV照射前後のルチル型 TiO_2 (001)面の表面X線回折による解析," 26th Annual Meeting of MRS-Japan 2016

(2016.12.20).

(16) M. Sakai, K. Niwa, and Y. Ikuma, "トリブロックコポリマーを用いたメソポーラスシリカの合成と評価," 26th Annual Meeting of MRS-Japan 2016 (2016.12.21).

鉄置換によりフォトクロミズムを示す塩化ケイ酸カルシウムマグネシウム

研究者名：応用化学科 竹本 稔

1. 研究の目的

本研究室の藤野圭(2015 年度卒業生)により $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2$ (鉱物名: Rondorfite) が紫外線照射によってピンク色のフォトクロミズムを示すことが発見された。図 1 は $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2$ の結晶構造である[1]。藤野の研究ではこのフォトクロミズムの発現について解明できていない。後述の通り、このフォトクロミズムの発現は微量金属元素によると推測された。そこで、細心の注意を払って試料を合成し、フォトクロミズムの発現メカニズムの解明を目指した。

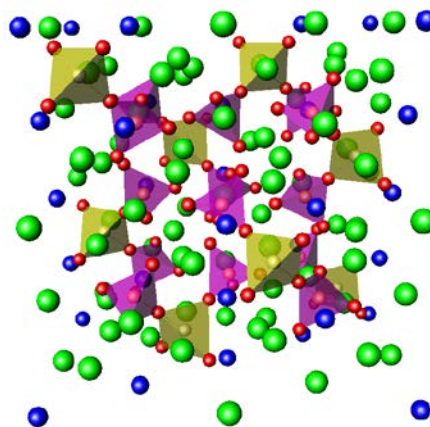


図 1 $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2$ の結晶構造
緑色:Ca 灰色:Mg 橙色:Si 青色:Cl 赤色:O

2. 研究の必要性及び従来の研究

Akiyama らにより、 BaMgSiO_4 (BMS) に鉄を置換することで、BMS が強くピンク色に着色されることが報告されている[2]。藤野は $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2$ を合成する際、原料の $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ をステンレス製のスパチュラを用いて秤量していた。 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ によりステンレス製のスパチュラが腐食し、微量の鉄が混入し、フォトクロミズムの発現につながった可能性があると考えられた。

そこで本研究では秤量の際に起こりうる鉄による汚染に対して最大限の注意を払い、 $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2$ に対して鉄を意識的に加えた調合組成 $\text{Ca}_8(\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x)(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2$ を設定し、鉄の置換とフォトクロミズムの関係について調査した。

3. 期待される効果

フォトクロミズムは光の照射により着色し、別の波長の光の照射、または加熱によって元の色に変化する現象である。フォトクロミズムを示す物質であるフォトクロミック材料には無機フォトクロミック材料、有機フォトクロミック材料がある。いずれも調光ガラスや光記録材料への応用が期待されている。

4. 研究の経過及び結果

(1) 実験方法

CaCO_3 (関東化学、99.99%)、 MgO (和光純薬工業、99.9%)、 SiO_2 (高純度化学、99.9%(quartz))、 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (和光純薬工業、99.9%)、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (和光純薬工業、99.9%) を出発原料に用い

た。 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ は濃度の異なるエタノール溶液を調整し、Fe の置換量によって使い分けた。 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を化学量論比に対して 30%過剰となるように各試薬を秤量した。 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の秤量ではプラスチック製のスパチュラを用いた。試薬を混合し、大気中 900℃で 4h 焼成した。さらに 5% H_2 -95% N_2 の混合ガス中、900℃で 4h 還元処理をして試料を得た。

得られた試料について粉末 X 線回折測定 (XRD)を行い、生成相の同定を行った。その後、試料の蛍光・着色観察を行った。分光蛍光光度計 (FP-8300、日本分光)を用いて蛍光スペクトルを測定した。紫外可視分光光度計 (U-4000、日立)を用いて拡散反射率 R を測定した。拡散反射関数 $f(R) = (1-R)^2/2R$ を求め、光吸収スペクトルを得た。

(2) 結果と考察

図 2 は本研究で合成した $\text{Ca}_8(\text{Mg}_{0.993}\text{Fe}_{0.007})(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2$ ($x = 0.007$)の粉末 X 線回折測定結果である。大気中焼成(a)、還元処理(b)ともに $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2$ 相が主生成相として確認できた。他の調合組成の試料についても同様の結果を得た。このことから鉄置換試料の合成ができたと判断される。

大気中焼成試料は 254nm の紫外線照射によってオレンジ色の発光を示すことが確認された。還元処理試料も同様に蛍光が観察されたが、その強度は大気中焼成試料よりも弱かった。図 3 は大気中焼成試料と還元処理試料の蛍光スペクトル測定結果である。各組成ともに励起光(270nm~275nm)を照射するとオレンジ色の波長域(622nm)で発光が確認された。鉄で置換した $x = 0.001$ 、0.003、0.005、0.007、0.01 は $x = 0$ と比べると、蛍光強度が増加していることが確認された。図 4 は $\text{Ca}_8(\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x)(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2$ の発光

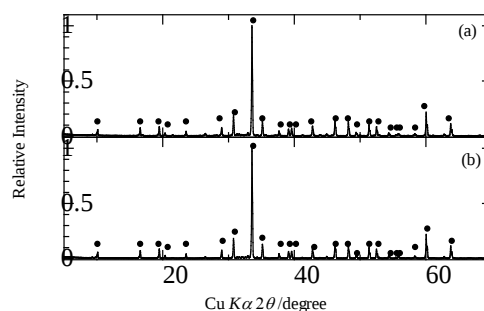


図 2 $\text{Ca}_8(\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x)(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2$ ($x = 0.007$)の粉末 X 線回折測定結果。(a) 大気中 900℃4h 焼成、(b) 大気中 900℃4h 焼成後 5% H_2 -95% N_2 中で 900℃4h で還元処理。図中の点は $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2$ (PDF #41-0248)を示す。

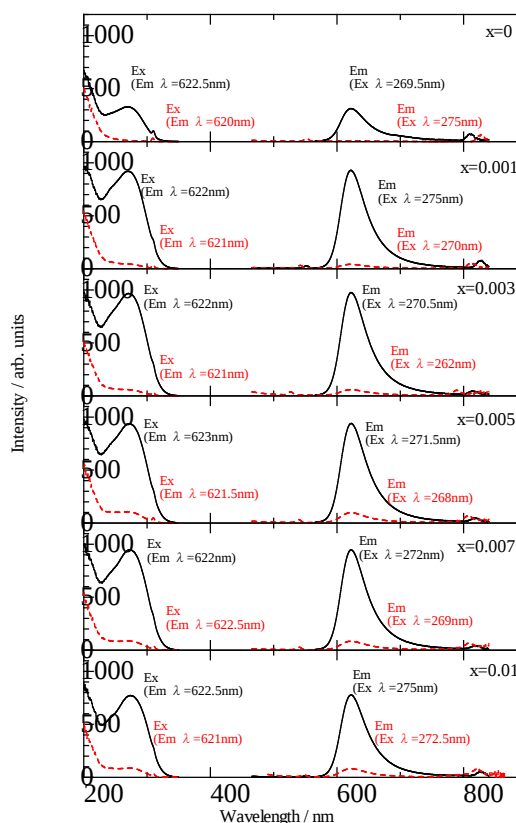


図 3 $\text{Ca}_8(\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x)(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2$ の蛍光スペクトル測定結果。実線は大気中 900℃4h 焼成試料。破線は大気中 900℃4h 焼成後 5% H_2 -95% N_2 中で 900℃4h 還元処理した試料である。

強度の x 依存性である。発光強度は Fe の置換量 x 依存性があり、最大強度である $x = 0.003$ までは x の増加に伴い増加し、それ以降は減少していった。 Fe^{3+} による 672 nm の発光が励起波長 292 nm で観測されている[3]。本研究で合成した試料の発光スペクトルの形状が報告されているスペクトルとよく似ており、励起波長、発光波長とも近いことから、この試料の発光も Fe^{3+} による発光と考えられる。 $x = 0$ の試料では防ぎきれなかった鉄による汚染のため発光していると考えられる。大気中焼成試料と還元処理試料を比べると蛍光強度の減少が確認された。このことから還元処理を行って試料中の Fe^{3+} の一部が Fe^{2+} へ還元されることにより、蛍光強度が減少していると考えられる。

図 5 は $\text{Ca}_8(\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x)(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2$ の光吸収スペクトルである。(a)は大気中焼成試料、(b)は還元処理試料である。いずれも紫外線(254 nm)照射前及び照射 10 分後について測定を行った。

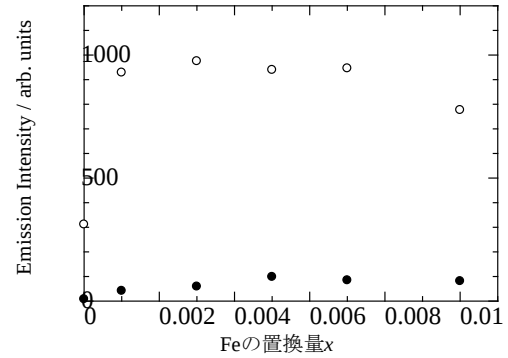


図 4 $\text{Ca}_8(\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x)(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2$ 発光強度の x 依存性。図中の○は大気中 900°C 4h 焼成試料、●は大気中 900°C 4h 焼成後 $5\%\text{H}_2$ - $95\%\text{N}_2$ 中で還元処理試料。

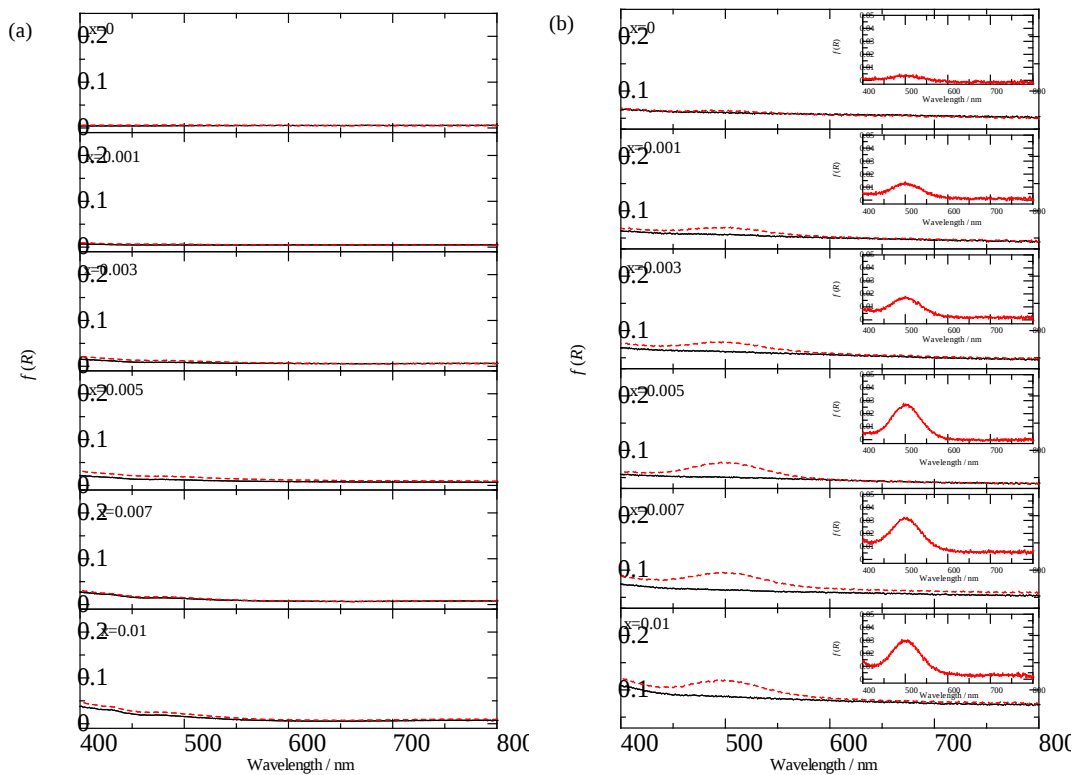


図 5 $\text{Ca}_8(\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x)(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2$ の光吸収スペクトル。(a)大気中 900°C 4h 焼成試料、(b)大気中 900°C 4h 焼成後+ $5\%\text{H}_2$ - $95\%\text{N}_2$ 900°C 4h 還元処理試料、実線が紫外線(254 nm)照射前、破線が紫外線(254 nm)照射後を示す。挿入図は着色強度 $\Delta f(R)$ を示す。

(a)では紫外線(254nm)照射前後で測定を行ったが大きな変化はみられなかった。このことから焼成条件の大気中焼成ではフォトクロミズムの発現は確認できないことが分かった。(b)では紫外線(254nm)照射 10 分後に 450nm~550nm の幅広い光吸収が新たに発現することが確認できた。 $f(R)$ の差、つまり、 $\Delta f(R)$ は着色強度に相当する。この波長依存性を(b)の挿入図に示す。この結果から紫外線(254nm)照射によって試料は緑色の光を吸収する性質を持つことが分かる。実際に紫外線照射後に目視による観察を行ったところ試料は緑色の補色であるピンク色に薄く着色していた。

$\Delta f(R)$ の x 依存性を図 6 に示す。着色強度は Fe の置換量 x に依存性する傾向があり、最大強度である $x = 0.007$ までは x の増加に伴い、着色強度が増加した。

この試料の着色については Fe^{2+} が原因となっていると考えられる。大気中焼成後、還元処理を行うことで、試料中の Fe^{3+} が Fe^{2+} へ還元される。電気的中性条件を満足するため同時に酸化物イオン空孔または塩化物イオン空孔が生成する。還元された Fe^{2+} は紫外線照射によって、電子を一個放出し、 Fe^{3+} となる。放出された電子は伝導帯へ遷移し、陰イオン空孔に捕獲される。捕獲された電子は可視光の吸収により再び伝導帯に戻ることができる。このため着色すると考えられる。

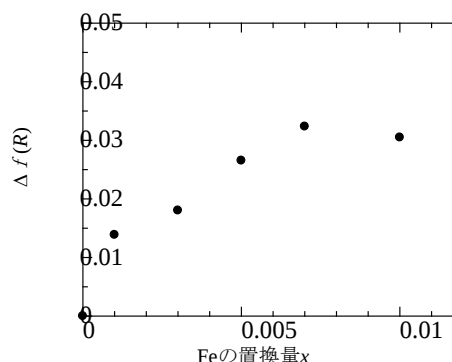


図 6 $\text{Ca}_8(\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x)(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2$
着色強度の x 依存性

5. 今後の計画

$\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2$ におけるフォトクロミズムの発現が微量の Fe によるものであることが本研究で明らかとなった。今後は着色強度の向上を目指したいと考えている。また、Fe の他の遷移金属によるフォトクロミズムの発現の有無を調べたいと考えている。

6. 研究成果の発表

$\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2$ におけるフォトクロミズムの発現機構を解明することができたことから、論文として出版したく、現在投稿の準備を進めている。

参考文献

- [1] T. Mihajlovic, C. Lengauer, T. Ntaflos, U. Kolitsch and E.T, Wien, N. Jb. Miner. Abh. 179(3), 265-294 (2004).
- [2] M. Akiyama, H. Yamada and K. Sakai, Journal of the Ceramic Society of Japan 119 338-341 (2011).
- [3] T.R.N. Kutty*, M. Nayak Journal of Alloys and Compounds 269, 75-87 (1998).

バイオミネラリゼーション法を利用した ヒドロキシアパタイト/ポリイミド微粒子状複合材料の創成と 有害ガス吸着特性の評価

応用化学科 三枝康男

Abstract: Synthesis of polyimide particles bearing proton dissociative groups and hydroxyapatite coating on the particles in simulated body fluid were examined. Polyamic acid particles containing carboxyl groups were prepared from pyromellitic dianhydride or 3,3',4,4'-benzophenonetetracarboxylic dianhydride and 3,5-diaminobenzoic acid through precipitation polymerization in acetone using supersonic waves. The polyamic acid particles successfully converted to polyimide ones by heat-treating those in refluxing dodecane. SEM demonstrated that the shape of these particles was a sphere and their particle sizes were *ca.* 800 nm. The polyimide particles were immersed into simulated body fluid to form hydroxyapatite deposits thereon.

1. 研究の目的

ポリイミド (PI) は、耐熱性、機械強度、電気絶縁性、耐薬品性、耐放射線性や難燃性などでいずれも最高水準の性能を有する超高性能高分子である。PI は、ポリアミド酸 (PAA) 前駆体を経由する特異な合成法から主にフィルムとして供給されているが、サブミクロンからミクロンサイズの微粒子状 PI を調製する方法が開発されている。¹⁻⁶⁾ その微細な特徴を活かして新しい機能性材料としての用途展開が期待されている。⁷⁾

一方、ヒドロキシアパタイト ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, HAp) は骨や歯の主成分をなす無機物で、細胞接着性、タンパク質吸着能、生体親和性などを有することから、化粧品素材、細菌やタンパク質吸着・分離材、人工骨・歯根材などに応用されている。しかし、粉末用途を除くと、成型加工性に乏しく、特に薄膜化が困難なことが指摘されている。HAp 材料に柔軟性や弾性といった物性を付与するために、有機高分子とミクロレベルで複合化させた材料の開発が試みられ、機能性新素材の一つとして注目されている。

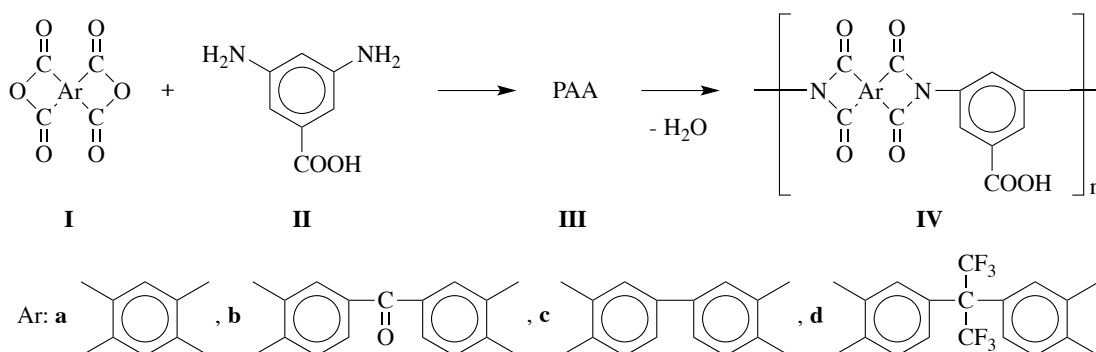
バイオミネラリゼーションとは生物の無機物濃縮・合成作用で、常温常圧付近の水溶液中で進行する自己組織化であり、その例として炭酸カルシウムを主成分とする貝殻や真珠、HAp を主成分とする骨や歯が挙げられる。⁸⁾ これらは無機成分 (炭酸カルシウム、HAp) と有機成分 (生体高分子であるコンキオリン、コラーゲン) の複合体である。HAp を高分子と複合化させる方法の一つとして、この生物反応を模倣したバイオミネラリゼーション法がある。⁹⁾ HAp の重要な特性の一つは物質吸着性であり、この手法で作製された複合体ではサブミクロンオーダーの HAp 微粒子が高分子表面に積層して固定されることから、この特性を活かす目的にはたいへん都合がよい。バイオミネラリゼーション法は、プロトン

解離性の官能基をもった高分子をヒトの細胞外体液の組成を真似た擬似体液¹⁰⁾ (SBF) に浸漬させることによって、その表面に HAp を積層させる方法である。我々はこれまでに、プロトン解離性の官能基としてカルボキシル基¹¹⁾やスルホ基¹²⁾を選び、これらを導入した PI を合成して、そのフィルムに HAp を積層させることについて報告してきた。

本研究では、まず微粒子状 PI を調製する方法のうち“超音波照射下での沈殿重合法”を応用して、カルボキシル基を導入した表面修飾 PI 微粒子を調製した。次いで、この微粒子上にバイオミネラル化法を利用して HAp 微粒子を積層させて複合化させた。

2. 研究経過と結果

微粒子調製の一般的操作として、テトラカルボン酸二無水物 (I) と 3,5-ジアミノ安息香酸 (II) の各 1 mmol をそれぞれ 50 mL のアセトンに溶解させた。両液を混合し、室温で 10 分間超音波照射した後、30 分間静置した。この過程で PAA (III) が析出し懸濁したので、これを遠心分離して回収し、アセトンで洗浄する操作を繰り返して精製した。この PAA を多量のドデカンに分散させ、これを沸点まで加熱して生成した水を共沸留去しながら 24-48 時間還流を続けた。



擬似体液 SBF とは、カルシウムイオンやリン酸イオンなどの無機イオン濃度をヒトの細胞外体液のそれと等しく調整した水溶液で、ここでは HAp の生成を促進させる目的で 1.5 倍濃度のものを調製して使用した。¹⁰⁾ 得られた PI (IV) を 36.5℃に調整した SBF に 1-7 日間浸漬させて HAp を積層させた。

PI の形状と寸法は走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察して求めた。PI 表面の積層物の元素組成分析はエネルギー分散型 X 線分析 (EDX) で行った。PAA から PI への転化は熱重量分析 (TG) を測定して検討した。

沈殿重合法によって PAA 微粒子を調製するには、両モノマー I と II に対して良溶媒であり、且つ生成する PAA III に対して貧溶媒となる溶媒が必要である。ここではアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトフェノンと酢酸エチルを選び、まず各モノマーの溶解度を調べてみた。Ic を除く酸二無水物はいずれの溶媒にも 1 mmol/50

mL の濃度で溶解したが、**II** の溶解性は低く、この濃度で溶解させた溶媒はアセトンだけであった。このアセトンを溶媒に用いることにより、**Ia**、**Ib** から PAA **IIIa**、**IIIb** を 50-60% の収率で得ることができた。この両反応では、各モノマー濃度を 2 mmol/50 mL と高くしても、また逆に 1 mmol/100 mL と低くしても、PAA の収率に差は認められなかった。尚、**Id** からは **IIIId** が析出しなかった。

このようにして得られた PAA **IIIb** を多量のドデカン（沸点 216℃）、キシレン（同 135℃）およびトルエン（同 112℃）にそれぞれ分散させ、24-48 時間還流し脱水させてそのイミド化を試みた。還流処理した試料を TG 測定したところ、200℃での重量減少率は用いた溶媒がドデカン、キシレン、トルエンであるものの順に 0.1、3、4%であった。このことは、ドデカン中での還流によりイミド化がほぼ完結したことを示している。これに対して、沸点の低いキシレンやトルエン中ではイミド化があまり進行していないことも判明した。ドデカン中で還流した試料では 500℃での重量残存率が 98%で、PI を微粒子化しても、またカルボキシル基を導入しても、高い耐熱性は損なわれないことも明らかとなった。PI **IVb** および同様にイミド化した **IVa** を SEM 観察すると、どちらも 0.8 ミクロン前後の粒径の揃った微粒子であることが確認できた。

SBF に浸漬させた **IVb** の SEM 写真を Fig. 1 に示す。

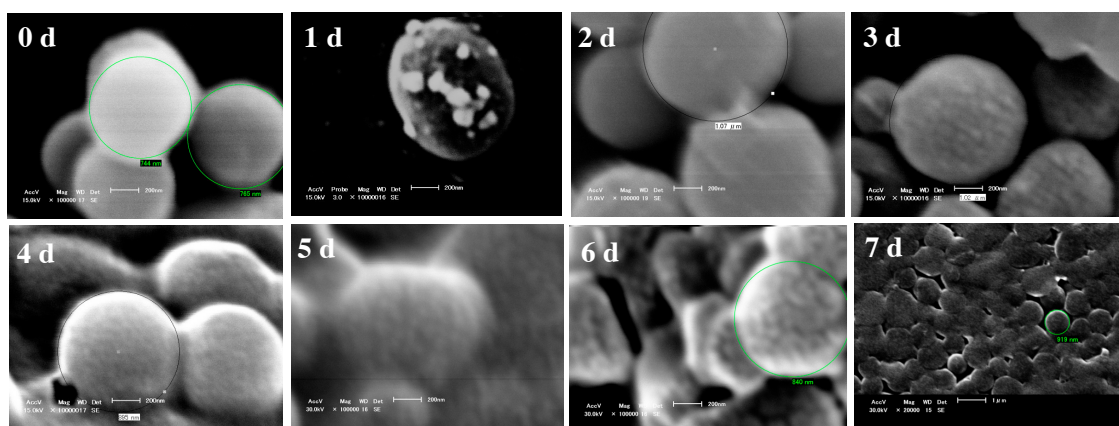


Fig. 1 SEM images of carboxyl group-containing polyimide **IVb** particles soaked into 1.5 SBF for 0-7 days at 36.5°C.

浸漬させることにより、平滑であった微粒子表面に積層物が付着し、凹凸が見られるようになった。この積層物は経時的に増え、4 日目以降では微粒子間にも堆積していく様子がはっきりと見て取れた。これらの微粒子について、EDX 分析により Ca/P 元素の組成比を求めた。浸漬 3 日目までの試料ではその値は概ね 6/3 で、HAp ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) の理論値である 5/3 とほぼ一致した。浸漬時間がこれより長くなると Ca 組成が多くなり、HAp 以外の不純物も堆積することが示唆された。

3. 結論

- ・ 無水ピロメリット酸および 3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物と 3,5-ジアミノ安息香酸から、アセトンを溶媒に用いた超音波照射下での沈殿重合により、側鎖にカルボキシル基を有する表面修飾ポリアミド酸微粒子を 50-60%の収率で得ることができた。
- ・ これにドデカンを加えて還流するとほぼ完全にイミド化し、0.8 ミクロン前後の粒径の揃ったポリイミド微粒子へ転化することができた。
- ・ これを疑似体液に浸漬させるとポリイミド表面にヒドロキシアパタイトが積層し、ヒドロキシアパタイト/ポリイミド複合体微粒子を形成した。

4. 残された課題

最終年度で実施することになっていた、「作製された微粒子状複合材料の有害ガスに対する吸着特性の評価」は、当初購入する予定にしていたガスクロマトグラフ装置の調達ができず、断念せざるを得なかった。機会を見つけて実施するつもりでいる。

5. 研究成果の発表

本研究で得られた成果は、平成 28 年 12 月に北陸先端科学技術大学院大学石川ハイテク交流センターで開催された第 24 回日本ポリイミド・芳香族系高分子会議で発表した。

6. 参考文献

- 1) T. Lin *et al.*, *Polymer*, **34**, 772 (1993).
- 2) Z. Chai *et al.*, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **41**, 159 (2003).
- 3) J. Y. Xiong *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 5733 (2004).
- 4) Y. Nagata *et al.*, *Polym. J.*, **28**, 980 (1996).
- 5) F. Basset *et al.*, *Polym. Adv. Technol.*, **9**, 202 (1998).
- 6) 浅尾勝哉 他, 高分子論文集, **57**, 271 (2000).
- 7) 浅尾勝哉, 高分子, **57**, 617 (2008).
- 8) 松永 是, 新垣篤史 (分担執筆), “国武豊喜監修, 自己組織化ハンドブック”, 第 2 編材料編, 第 3 章複合材料, 第 1 節バイオミネラリゼーション, 2009 年 11 月 (NTS 出版) .
- 9) 小長谷重次, バイオミネラリゼーション法による複合材料の開発, 化学工業, **2008**, 43.
- 10) T. Kokubo, *Biomaterials*, **27**, 2907 (2006).
- 11) 三枝康男 他, ポリイミド・芳香族系高分子最近の進歩, **2011**, 144.
- 12) 三枝康男 他, ポリイミド・芳香族系高分子最近の進歩, **2013**, 184.

光線力学療法への展開応用を目指したフラーレン誘導体の構造と活性評価

応用化学科 氏名 高村岳樹

1. 研究の目的

フラーレンやカーボンナノチューブは光による増感作用を利用した薬理作用や、それ自身の薬物輸送担体として着目されている。しかしながら、それ自身は生理的条件下では溶解せず、生体内の局所伝達は極めて困難である。そのため、水溶性を確保しつつ、薬理作用を示す新規炭素ナノマテリアルを提案することが本研究の目的である。本研究では、とくに、フラーレンに「DNA に共有結合できる化合物」を結合させ、DNA の近傍にフラーレンを配置させたのちに、光増感作用を施し DNA を高効率で切断させ、標的細胞を死滅させることを狙っている。

またフラーレン等のナノ構造物質の局所輸送を可能とするタンパク質性ナノカプセルであるシャペロニン変異体を用いた合成したフラーレンのシャペロニンカプセルへ内包化と核への局所送達を検討する。タンパク質を用いたナノマテリアル輸送はこれまでに報告例はなく、今後、病巣などへの局所伝達実現に向け、新たな内包薬剤の開発、生体（細胞、個体）におけるカプセルの動態（局在、内包物の放出）を明らかにすることを目的とする。とくに本研究では、まずフラーレンに DNA 結合性化合物であるソラレンを結合した化合物 **1** の合成をおこなった。本化合物 **1** は、光照射下において活性酸素の発生が確認されたが、同様の条件で光照射時においても $0.2\ \mu\text{M}$ の濃度では細胞障害性が確認されなかった。これは化合物自身の水溶性が低いことに起因することが推定されたため、水溶性の官能基を有した化合物 **2** について合成を行い、活性酸素の発生能力、細胞障害性について検討を行った。その結果、合成した化合物 **2** は一重項酸素の発生量が他のフラーレン化合物と比較して、低いことがわかった。フラーレンからの活性酸素発生は、フラーレン自身の構造に由来するものであり、今回合成した化合物と他のフラーレン誘導体のフラーレン部位による差異はほぼないことを考える

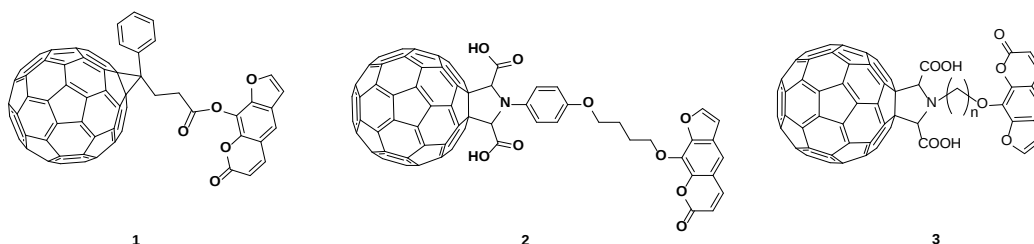


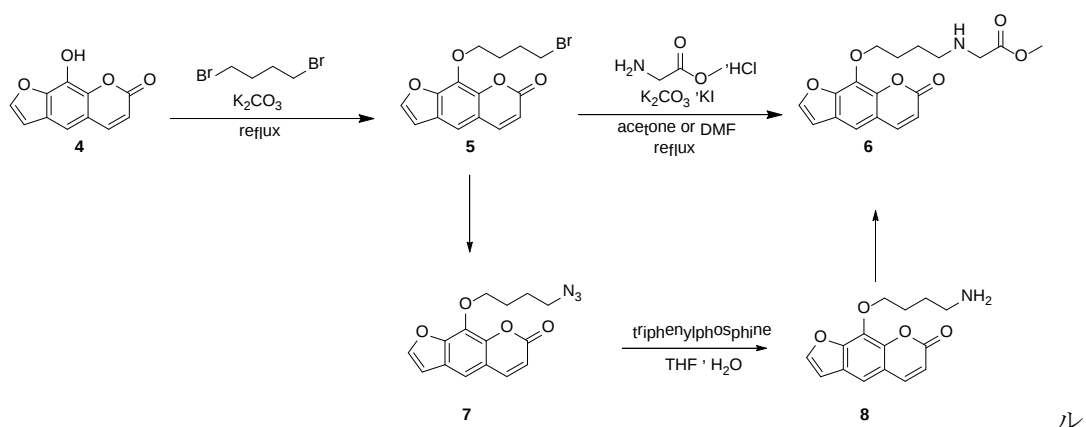
図 1 : 化合物 **1**、**2** および **3** の化学構造

と、化合物 **2** 中のフェノール基の存在による一重項酸素の吸収も考慮に入れる必要があることがわかった。そこで、今回フェノール基を有さない、化合物 **3** の合成を試みた

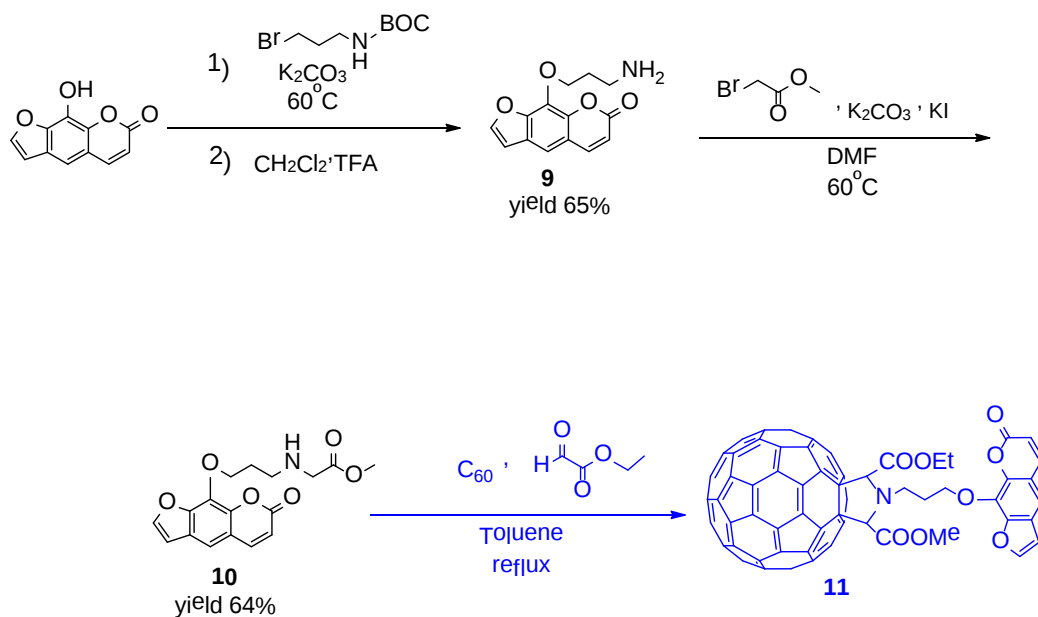
結果および考察

化合物 **3** の合成は以下のように行った。まずメトキシソラレンを脱メチル化後、ブロモブタンを用いて、ソラレンからアルキル鎖を伸張し、得られたソラレンーブロモブタン誘導体をアミノ体へと置換し、アミノ酢酸エチル誘導体へ変換し、最終的にフラレンと結合させるルートで検討した。

まず、化合物 **4** にジブロモブタンを反応させ、得られた化合物 **5** について、グリシンのエステル体との反応を試みたが、メチルエステル体およびブチルエステル体のいずれにおいても生成物を得ることができなかった。そこで、ブロモ体を一度、アジド **7** へ変換し、さらにアミノ体 **8** へ変換するルートを検討した。化合物 **6** から **7** への変換は DMF/水溶媒中、アジ化ナトリウムを作用させることで、効率よく反応が進行した。アジドの還元は NaBH_4 や Pd/H_2 を用いた場合には目的化合物を得ることができず、トリフェニルフォスフィンによるシュタウディンガー反応により得ることができた。得られたアミノ体はブロモ酢酸メチルを反応させ、目的とする化合物 **6** を得ることができた。しかしながら得られた化合物 **6** は少量であったため、別途合成ルートの検討を行うこととした。



別ルートとして、市販の BOC 保護したブロモプロピルアミンをもちいて、検討をおこなった。ヒドロキシソラレンに炭酸カリウム存在下で BOC 保護のブロモプロピルアミンと反応させた。その後 BOC 基は TFA により脱保護させた。得られた誘導体 **9** はさらにブロモ酢酸メチルと反応させ、化合物 **10** を得ることができた。しかしながら得られた、化合物 **10** を用いてフラレンとの反応を試みたが、この反応は進行しなかった。今後、反応しなかった原因を探るとともに新たなルートによる反応を計画する。



参考文献

ポリ (ADP-リボース) 加水分解産物を用いた新規な DNA 損傷活性測定法の開発
高村 岳樹、村上 湖都美、小笠原 楓、益谷 美都子 日本環境変異原学会第 45 回大会
(2016)

TLS ポリメラーゼを欠損させた色素性乾皮症細胞株における部位特異的芳香族炭化水素付加体の突然変異解析

福本 航大、炬口 茜、藤川 芳宏、川西 優喜、高村 岳樹、八木 孝司 日本環境変異原学会第 45 回大会 (2016)

エチジウムブロマイド類縁体の変異原性及び構造活性相関

森 みずき、伊藤 早紀、長谷川 一貴、佐藤 匠、高村 岳樹 日本環境変異原学会第 45 回大会 (2016)

新規化合物 MO2455 の poly(ADP-ribose) 集積作用と抗腫瘍効果についての検討

小泉 史明、秋元 茉莉、澤田 武志、佐々木 由香、藤森 浩彰、石川 吉伸、大川原 正、入江 徹美、高村 岳樹、松野 研司、井上 謙吾、佐々木 貴之、益谷 美都子、下山 達
第 20 回日本がん分子標的治療学会 学術集会 (2016 京都)

化学ループ利用による環境対応型プロセスの研究

研究者名：所属学科 大庭 武泰 ： 応用化学科

1. 研究の目的

地球温暖化の原因物質である CO_2 を分離可能なケミカルループ燃焼器の開発を行う。

2. 研究の必要性及び従来の方法

地球温暖化の主要な原因物質である CO_2 は、主に火力発電により大気へ放出されている。ケミカルループ燃焼法 (CLC) は化石燃料の新しい燃焼法であり、排気として CO_2 を高濃度で取り出すことが可能である。原理は、金属酸化物中の酸素にて燃料を酸化させ、還元された金属を空気中の酸素にて元に戻す。発生する CO_2 は水蒸気との混合ガスであるため熱回収後に冷却すれば高濃度高純度にて分離回収できる。

平成 27 年度より、NEDO の支援の元でゼロエミッション石炭火力基盤技術「次世代高効率石炭ガス化技術最適化調査研究」「 CO_2 分離型化学燃焼石炭利用技術に関する検討」から「ゼロエミッション石炭火力技術開発プロジェクト/ゼロエミッション石炭火力基盤技術開発/次世代高効率石炭ガス化技術最適化調査研究/ CO_2 分離型化学燃焼石炭利用技術に関する検討」という技術開発が進められている。

3. 期待される効果

地球温暖化の原因物質である CO_2 を分離可能なケミカルループ燃焼器の開発ができれば、日本における石炭火力発電への応用に繋がり、将来的には他国への輸出および技術支援を通じて地球温暖化問題に対する国際的な貢献が可能となる。

4. 研究の経過及び結果

4. 1 NEDO プロジェクトへの参画

NEDO の調査研究が完了し、その後技術開発として、「 CO_2 分離型化学燃焼石炭利用技術に関する検討」から「ゼロエミッション石炭火力技術開発プロジェクト/ゼロエミッション石炭火力基盤技術開発/次世代高効率石炭ガス化技術最適化調査研究/ CO_2 分離型化学燃焼石炭利用技術に関する検討」を実施するにあたり、JCOAL の再委託先として、引き続き石炭と酸素キャリアの反応性を実験的に調査することとなった。

4. 2 詳細

4. 2. 1 目的および計画

酸素キャリアの存在による石炭ガス化反応促進機構の解明を目的とする

H27 1. 流動層反応器の設計・製作

2. 固定層反応器での予備試験

H28 1. 流動層内での石炭及びチャーの反応速度の測定

2. 酸素キャリアの変化の観察

3. 石炭反応速度の促進効果及び促進メカニズムの解明

(4). 酸素キャリアの反応に及ぼす NO_x 、 SO_x の影響調査

H29 1. 石炭およびチャーの反応速度モデルの作成

2. 二段反応器による NO_x 、 SO_x 生成の低減の検討

4. 2. 2 流動層反応器による石炭の反応速度測定

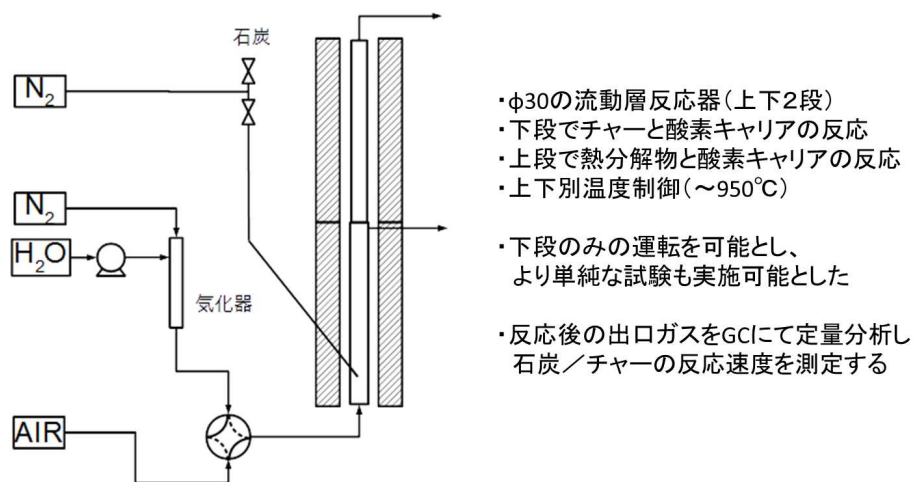


図: 流動層反応器の概略図

4. 2. 4 成果のまとめ

H28 に以下を実施した

1. 製作した流動層反応器を運転した
2. 複数の炭種、および酸素キャリアにて反応速度を測定した。

5. 今後の計画

技術開発では H29 に中間審査があり、H30 からさらに 3 年間実施予定である。

6. 研究成果の発表

本研究の成果は NEDO 報告書に記載されている。

http://www.nedo.go.jp/library/database_index.html