

# 口 頭 発 表

OP-01～10

10月27日(日) 9:00～12:40

交流棟6階 大講義室

## 暑い！ そうだ、CO<sub>2</sub> をあつめよう

学校法人静岡理工科大学 静岡北高等学校 科学部水質班

○望月俊・○上野真央・○山下颯斗・○萩原健登

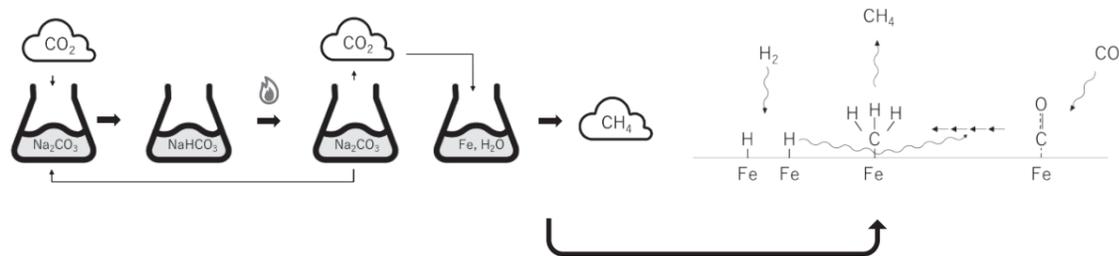
### 【研究概要】

私たちが住む静岡県でも気温 40°C を超え、いよいよカーボンニュートラルの重要性を肌身に感じた。しかし現アミン法を用いた回収 CO<sub>2</sub> の取り出しは 120°C 程度を要し、さらに回収 CO<sub>2</sub> の用途が検討されていない。そこで本研究では、海塩から生成される炭酸ナトリウムを利用して二酸化炭素を吸収し、生成された炭酸水素ナトリウムを、界面活性剤を用いて活性化エネルギーを半減させ、効率的に低温で熱分解する方法を発見した。このプロセスでは、高濃度の二酸化炭素が得られるため、空気中の二酸化炭素を濃縮する手段として有望である。さらに二酸化炭素を、水と鉄を用いてメタンなどの有機物に 16.6% の効率で変換することで、メタン燃料を製造する方法の可能性が示された。

English abstract:

In Shizuoka prefecture where we live, the temperature exceeded 40 degrees, we making us realize the importance of carbon neutrality. However, extracting the captured CO<sub>2</sub> using the amine method occurs at 120 degrees, and there's little consideration of how to use the captured CO<sub>2</sub>. This study showed that CO<sub>2</sub> was captured using sodium carbonate, and the activation energy for thermal decomposition of the resulting sodium bicarbonate was reduced by adding a surfactant. Additionally, CO<sub>2</sub> was converted into organic compounds like methane with an efficiency of 16.6 % using iron and water.

### 【研究概要図】



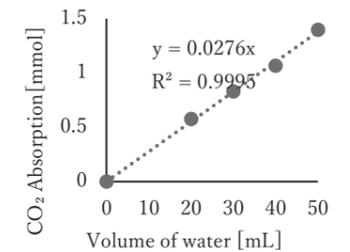
### 1. 背景と目的

私たちが住む静岡県でも気温 40°C を超えた。しかし化石燃料を消費して冷却しても温暖化は加速される。そのためカーボンニュートラルが重要である。しかし現アミン法での CO<sub>2</sub> 取り出しは 120°C<sup>1)</sup> を要し、さらに回収 CO<sub>2</sub> の用途が検討されていない。そこで CO<sub>2</sub> を低温で取り出し、過剰生産された鉄<sup>2)</sup> を用いて、メタン生成に挑戦した。

### 2 方法、結果と考察

#### 実験 1 水による CO<sub>2</sub> の吸収

水 0~50 mL を三角フラスコに入れ、300rpm で攪拌しながら、飽和するまで CO<sub>2</sub> を吸収させ、体積変化を滑らかなガラスシリンジで測定した。25°C において、CO<sub>2</sub> は 27.6 mmol/L で飽和することが見出された。

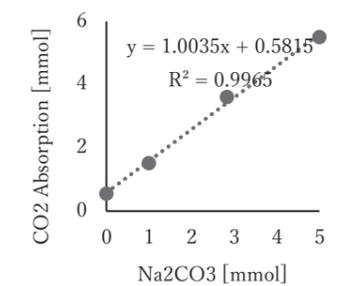


#### 実験 2 炭酸ナトリウムによる CO<sub>2</sub> の吸収

炭酸ナトリウム Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0~5.0 mmol を水 20mL に溶かし、実験 1 と同様に飽和するまでの CO<sub>2</sub> の吸収体積量を測定した。

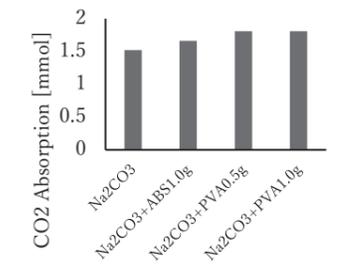


傾きが 1.0 であることから Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> と CO<sub>2</sub> が等量で反応し、式 1 が検証された。また切片は実験 1 の結果で示した水 20mL における吸収量 0.574 mmol とほぼ等しくなった。



#### 実験 3 炭酸ナトリウム+界面活性剤による CO<sub>2</sub> の吸収

炭酸ナトリウム Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 1.0 mmol を水 20mL に加え、界面活性剤（アルキルベンゼンスルホン酸 ABS を主成分とする市販の中性洗剤、ポリビニルアルコール PVA（いずれも中性））を加え、実験 1 と同様に、飽和 CO<sub>2</sub> 吸収量を測定し、対照実験を行った。界面活性剤は Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> の CO<sub>2</sub> 吸収を阻害しないことが示された。



#### 実験 4 炭酸水素ナトリウム NaHCO<sub>3</sub> 水溶液の熱分解

1.17 M NaHCO<sub>3</sub> 水溶液 10 mL を加熱し、発生した CO<sub>2</sub> 体積量を滑らかなガラスシリンジで測定した。

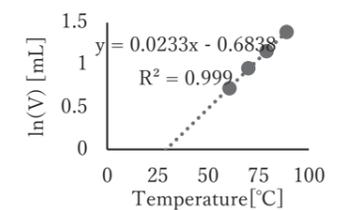


外挿すると NaHCO<sub>3</sub> 水溶液の熱分解開始は 29.3°C と推定された。

熱分解は固体で 120°C<sup>3)</sup> を要するが、水溶液では水和エネルギーによる安定化のため、低温で起こる。それぞれのエンタルピー変化について、固体は式 3、水溶液は式 4 として算出した。



以下の値は生成エンタルピー  $\Delta H_f$  単位は kJ/mol である。NaHCO<sub>3</sub>(s): -950.81<sup>4)</sup>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(s): -1130.68<sup>4)</sup>, NaHCO<sub>3</sub>(aq): -932.11<sup>4)</sup>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(aq): -1157.38<sup>4)</sup>, CO<sub>2</sub>(g): -393.51<sup>4)</sup>, H<sub>2</sub>O(l): -285.83<sup>4)</sup>



実験 5 界面活性剤+NaHCO<sub>3</sub> 水溶液の熱分解

1.17 M NaHCO<sub>3</sub> 水溶液、0.1%ベンザルコニウム塩化物(BKC)+1.17 M NaHCO<sub>3</sub> 水溶液、0.1%中性洗剤+1.17 M NaHCO<sub>3</sub> 水溶液を熱分解させて実験 4 と同様に 1 分毎に CO<sub>2</sub> 体積を測定した。また一次反応として温度を変えて速度定数*k*を測定した。

アレニウスの式 (式 5) より、傾きからそれぞれの活性化エネルギー*E<sub>a</sub>*を算出した。

$$\ln k = -\frac{E_a}{R} \times \left(\frac{1}{T}\right) + \ln A \quad \dots \text{式 5}$$

気体定数*R* 絶対温度*T* 頻度因子*A*

算出された活性化エネルギーは 1.17 M NaHCO<sub>3</sub> 水

溶液で 59.1 kJ/mol、0.1 % BKC 添加で 31.8 kJ/mol、0.1 %市販の中性洗剤は、32.2 kJ/mol であった。界面活性剤は NaHCO<sub>3</sub> の熱分解の活性化エネルギー低下させ、触媒することが示された。界面活性剤による活性化エネルギーの低下は式 8 から解釈できる。Young-Laplace の式 (式 6) および気泡を生成するための Gibbs 自由エネルギー (式 7) から、式 8 が導出される。これにより表面張力*γ*が減少するほど、Gibbs 自由エネルギーが減少するため、二酸化炭素の気泡生成が起こりやすくなる。

$$r_c = \frac{2\gamma}{\Delta P} \quad \dots \text{式 6} \quad \text{表面張力}\gamma \quad \text{気泡臨界半径}r_c \quad \text{気泡内外の圧力差}\Delta P$$

$$\Delta G = \gamma \times 4\pi r^2 - \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta P \quad \dots \text{式 7} \quad \text{半径}r \text{の気泡をつくるための Gibbs 自由エネルギー}\Delta G$$

$$\Delta G_c = 16\pi\gamma^3/3\Delta P^2 \quad \dots \text{式 8} \quad \text{気泡生成における臨界半径時の Gibbs 自由エネルギー}\Delta G_c$$

実験 6 二酸化炭素、鉄と水によるメタンの生成

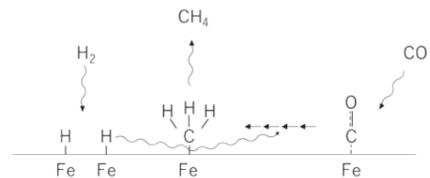
鉄 1 mmol、水 50mL、CO<sub>2</sub> 40mL を 24 分 90°Cで攪拌させると気体が発生し、10 倍に希釈して RX8500 (非分散型赤外線式) で測定し、換算値 5%のメタン CH<sub>4</sub>として検出された。



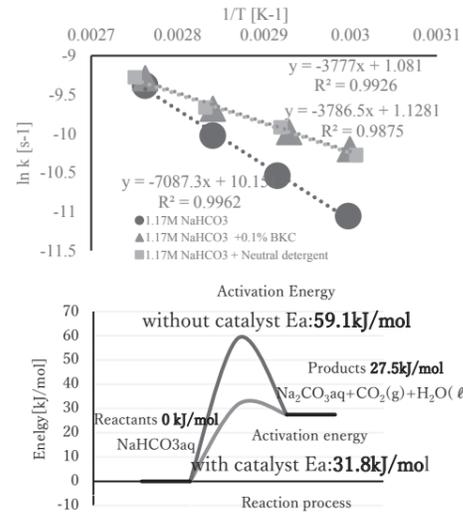
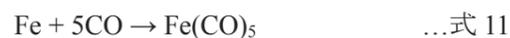
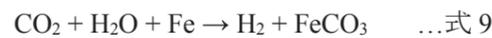
測定器は CH 結合の赤外線吸収を利用していると思われ、メタンを含む CH 結合を有する有機物の生成が考えられる。一方で、鉄、水、CO<sub>2</sub> から CH<sub>4</sub> の生成も報告されている。<sup>(5)</sup>

考察 1 固体表面による有機物の生成

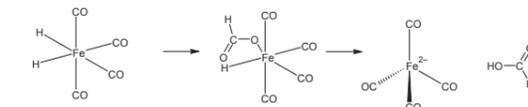
メタン生成は、炭酸によって、鉄の近傍に水素が生成し (式 9)、鉄に吸着して活性化された水素により、活性化された CO 等が、メタンに還元されたと考えられる。



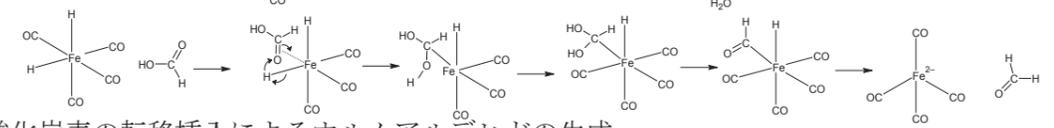
考察 2 均一触媒の生成による有機物の生成



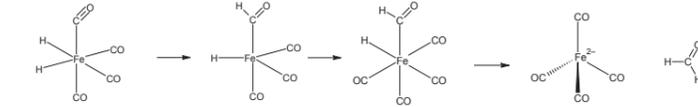
二酸化炭素挿入によるギ酸の生成<sup>(7)</sup>



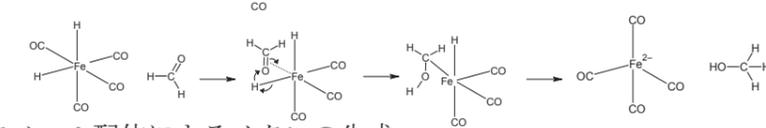
ギ酸配位によるホルムアルデヒドの生成



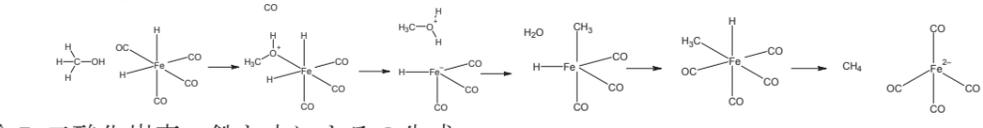
一酸化炭素の転移挿入によるホルムアルデヒドの生成



ホルムアルデヒド配位によるメタノールの生成<sup>(8)</sup>



メタノール配位によるメタンの生成



実験 7 二酸化炭素、鉄と水によるの生成

鉄 10 mmol、塩化コバルト 1.0 mmol、EDTA 0.1g を水 50mL に加え pH2.2、90°Cとした。CO<sub>2</sub> 57.8mL を通気し、NaOH 水溶液に酸性・水溶性物質を吸収させた。採取気体 12mL を 40 倍に希釈して測定した。



投入 CO<sub>2</sub> から非水溶性気体 (推定主成分: メタン) が転換率 16.6%で得られた。コバルトは電気陰性度が鉄より小さく、カルボニル錯体を生じるため、転換率が増加したと考えられる。

4. 結論

本研究は海塩から得られる Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> で CO<sub>2</sub> を吸収し、得た NaHCO<sub>3</sub> を界面活性剤により活性化エネルギーを半減させ、効率的に熱分解できることを示した。これにより高濃度の CO<sub>2</sub> が得られるため、空气中 CO<sub>2</sub> を濃縮する手段として有望である。さらに CO<sub>2</sub> と Fe から CH<sub>4</sub> などの有機物に 16.6%の効率で変換することでメタン燃料を製造方法の可能性が示された。

5. 参考文献

- 1) 国立研究開発法人科学技術振興機構, CCS の概要と展望, (2016)
- 2) 中島, 鉄スクラップ量推定の為の加工スクラップ発生量の検討, 日本金属学会誌, 66, 9, (2002)
- 3) 杉山幸男, 鬼頭正和, 重曹の熱分解, 化学工学, (1964)
- 4) Janiel J. Reed, The NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties, JPCRD, (1989)
- 5) 江場, 金属鉄による二酸化炭素の吸収と有用物質への変換, 2010 年度研究成果報告書, (2011)
- 6) H. Guan ら, Iron Dihydride Complexes: Synthesis, Reactivity, and Catalytic Applications, IJC (2017)
- 7) 伊藤, 山本, 遷移金属錯体による二酸化炭素の固定, 有機合成化学第 34 巻第 5 号 (1976)
- 8) 御園生晃, 織方郁映, 有機金属錯体による還元, 有機合成化学第 22 巻第 12 号 (1964)

## 凝集誘起発光特性を有するジベンゾイルメタンフッ化ホウ素錯体の新規合成と蛍光特性評価

長野県諏訪清陵高等学校(化学部)

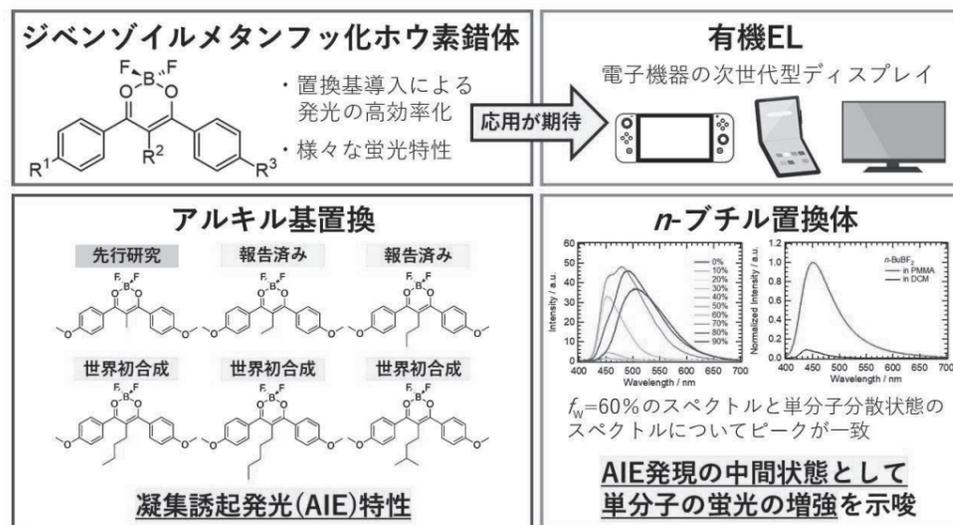
○上松稜大・○井上遼・○丹沢優香・小井出遥斗・真壁啓太・守谷虎太郎・和氣杜夜・矢島優衣・三井颯哉

### 【研究概要】

凝集誘起発光 (AIE) 特性を有する分子は近年注目を集めており、この特性を持つ分子は溶液中ではあまり蛍光を示さないのに対し、分子が凝集した状態では強い蛍光を示す。先行研究<sup>[3][5]</sup>より、ジベンゾイルメタンフッ化ホウ素錯体 (BF<sub>2</sub>DBM) のジオキサボリン環 α 位にメチル基、エチル基、*n*-プロピル基を置換した分子は AIE 特性を有する。本研究では、その他のアルキル基の導入を試み、それらの蛍光特性を評価した。その結果、世界初の分子となる BF<sub>2</sub>DBM *n*-ブチル置換体、*n*-ペンチル置換体、イソペンチル置換体の合成に成功しいずれも AIE 特性を示すことが支持された。

**English abstract :** Recently, organic molecules with aggregation-induced emission (AIE) properties have attracted much attention. While AIE molecules have weak emission in the solution states, they show strong emission in the crystal states. It has been reported that Dibenzoylmethanato Boron Difluoride Complexes (BF<sub>2</sub>DBM) molecules substituted with methyl group, ethyl group and *n*-propyl group at the α-position exhibit AIE properties.<sup>[3][5]</sup> As our goal in this research is to synthesize new BF<sub>2</sub>DBM molecules and evaluate the properties of them, we tried to introduce other alkyl groups to the α-position. As a result, we succeeded in synthesizing BF<sub>2</sub>DBM with *n*-butyl group, *n*-pentyl group and isopentyl group as world's first molecules. Also, we found that each BF<sub>2</sub>DBM molecule which we synthesized exhibits AIE properties.

### 【研究概要図】



### 1. 背景と目的

ジベンゾイルメタンフッ化ホウ素錯体 (BF<sub>2</sub>DBM) は光機能性分子として有機 EL への応用が期待されており、ジオキサボリン環 α 位に置換基を導入することによって凝集誘起発光 (AIE) 特性などの蛍光特性を示す。本研究では、新規分子の合成を試み、有機 EL への実用化を目指す前段階として、合成に成功した分子の基礎物性の評価を行うことを目的とした。BF<sub>2</sub>DBM をメチル基、エチル基、*n*-プロピル基で置換した分子 (それぞれ MeBF<sub>2</sub>、EtBF<sub>2</sub>、*n*-PrBF<sub>2</sub>) が AIE 特性を示すことが報告されていることから、本研究では AIE 特性に着目し、BF<sub>2</sub>DBM の α 位をアルキル基で置換した分子は AIE 特性を示すという仮説を立て合成を行った。

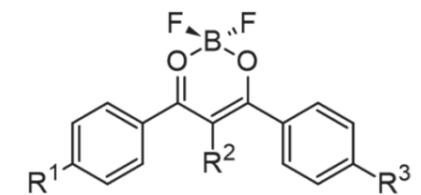


図1：ジベンゾイルメタンフッ化ホウ素錯体

### 2. 方法

置換基の導入は S<sub>N</sub>2 反応を用いて行い、合成の確認には <sup>1</sup>HNMR 測定を用いた。蛍光特性評価については、合成が確認された化合物について再沈法を用いて蛍光スペクトル、吸収スペクトルの測定と蛍光写真の撮影を行い AIE 発現の有無を確認した。また、各分子の X 線構造解析、結晶状態及び単分子分散状態での蛍光スペクトル、吸収スペクトルの測定も行った。

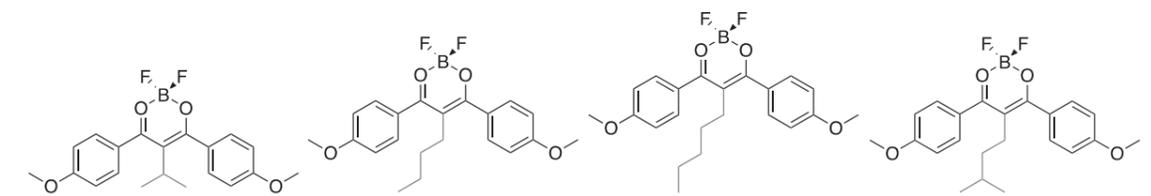


図2：合成を試みた分子

### 3. 結果と考察

<sup>1</sup>HNMR 測定の結果より、BF<sub>2</sub>DBM *n*-ブチル置換体 (*n*-BuBF<sub>2</sub>)、*n*-ペンチル置換体 (*n*-PeBF<sub>2</sub>)、イソペンチル置換体 (*i*-PeBF<sub>2</sub>) の合成が確認された。イソプロピル置換体 (*i*-PrBF<sub>2</sub>) についても合成を試みたが、合成は確認されなかった。*i*-PrBF<sub>2</sub> よりも分岐鎖が長い *i*-PeBF<sub>2</sub> の合成が確認されていることから、反応が進行しなかった原因としては分子の立体障害が示唆された。

合成した分子を水とアセトンの混合溶媒に溶かし、全体における水の割合を変化させ、各段階において蛍光写真の撮影、吸収スペクトルおよび蛍光スペクトルの計測を行った。いずれの分子も水に不溶であるため、溶媒の水の割合が増加するに伴い分子が凝集する。この結果、いずれの分子も水の割合が約 60%を超えたあたりから蛍光の増強が見られたことより、新たに合成した *n*-BuBF<sub>2</sub>、*n*-PeBF<sub>2</sub>、*i*-PeBF<sub>2</sub> はいずれも AIE 特性を有することが示唆された。

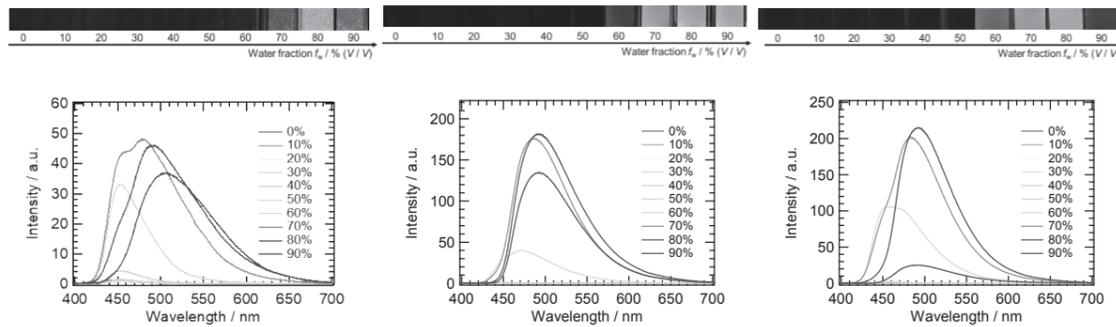


図3：各分子の蛍光写真および蛍光スペクトル  
(左から順に  $n$ -BuBF<sub>2</sub>,  $n$ -PeBF<sub>2</sub>,  $i$ -PeBF<sub>2</sub>)

次に、本研究で合成に成功した  $n$ -BuBF<sub>2</sub>,  $n$ -PeBF<sub>2</sub>,  $i$ -PeBF<sub>2</sub> に先行研究で合成が報告されている MeBF<sub>2</sub>, EtBF<sub>2</sub>,  $n$ -PrBF<sub>2</sub> を加えた 6 つの分子について計測およびその結果の比較を行った。

各単結晶について X 線構造解析を行ったところ、他の置換体が二量体の構造を取っているのに対し MeBF<sub>2</sub>,  $n$ -BuBF<sub>2</sub> は異なる構造をとり、分子の重なりが小さいことが分かった。

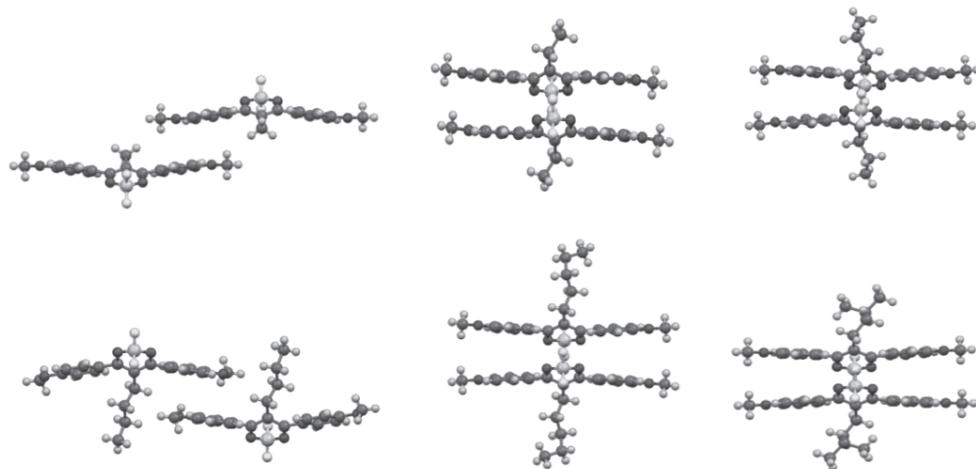


図4：各分子の X 線構造解析画像  
(左上から順に MeBF<sub>2</sub>, EtBF<sub>2</sub>,  $n$ -PrBF<sub>2</sub>,  $n$ -BuBF<sub>2</sub>,  $n$ -PeBF<sub>2</sub>,  $i$ -PeBF<sub>2</sub>)

また、各分子の融点を比較したところ、 $n$ -BuBF<sub>2</sub> は他置換体に比べ融点が低いことが分かった。

MeBF <sub>2</sub>	EtBF <sub>2</sub>	$n$ -PrBF <sub>2</sub>	$n$ -BuBF <sub>2</sub>	$n$ -PeBF <sub>2</sub>	$i$ -PeBF <sub>2</sub>
199-202 <sup>[3]</sup>	198-199	198-199	<b>164-165</b>	169-170	182-183

図5：各分子の融点(°C)

各分子をポリメタクリル酸メチル薄膜中に分散させ、単分子分散状態での蛍光スペクトルを計測した。計測の結果、いずれの分子もスペクトルがほとんど一致した。また、 $n$ -BuBF<sub>2</sub> について、

単分子分散状態のスペクトルのピークが水の割合 60%のスペクトルのピークおよび 70%のスペクトルの短波長側のピークと一致した。

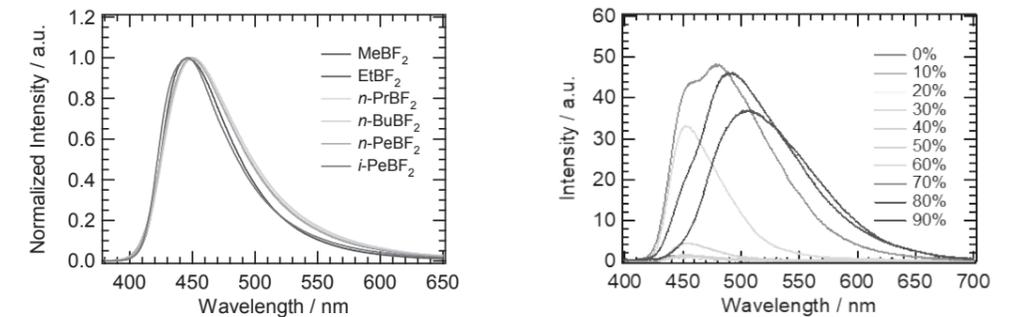


図6：単分子分散状態での各分子の蛍光スペクトル (左)

図7：アセトン/水混合溶媒中の水の割合各段階における  $n$ -BuBF<sub>2</sub> の蛍光スペクトル (右)

単結晶の X 線構造解析より、 $n$ -BuBF<sub>2</sub> は分子の重なりが小さく単分子の傾向が強いと考えられる。また、 $n$ -BuBF<sub>2</sub> は他置換体に比べ融点が低く、これは  $n$ -BuBF<sub>2</sub> の分子間相互作用が小さいことを支持している。また、 $n$ -BuBF<sub>2</sub> のアセトン/水混合溶媒中での蛍光スペクトルのピークが水の割合 60%のスペクトルのピークおよび 70%のスペクトルの短波長側のピークと一致したことより、AIE 発現の中間状態として単分子での蛍光の増強が発生することが示唆された。

#### 4. 結論

世界初の分子となる  $n$ -BuBF<sub>2</sub>,  $n$ -PeBF<sub>2</sub>,  $i$ -PeBF<sub>2</sub> の合成が確認された。先行研究および本研究で合成が確認された分子が AIE 特性を示したことから、ジオキサボリン環  $\alpha$  位のアルキル基置換によって BF<sub>2</sub>DBM へ AIE 特性を付与することができると結論づけた。また、AIE 発現の中間状態として単分子での蛍光の増強が発生することが示唆された。

#### 5. 今後の展望

BF<sub>2</sub>DBM のアルキル基置換体を用いて実際に有機 EL デバイスを組みとともに、有機 EL への応用が期待される新たな化合物の合成を行ってきたい。

#### 6. 参考文献

- [1] G. Zhang, J. Lu, M. Sabat, and C. L. Fraser, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132, 2160-2162.
- [2] H.-W. Mo, Y. Tsuchiya, Y. Geng, T. Sagawa, C. Kikuchi, H. Nakanotani, F. Ito, and C. Adachi, *Adv. Funct. Mater.*, 2016, 26, 6703-6710.
- [3] W. A. Morris, M. Kolpaczynska, and C. L. Fraser, *J. Phys. Chem. C*, 2016, 120, 39, 22539-22548.
- [4] F. Ito, Y. Mochiduki, Y. Fujimoto, D. Kitagawa, and S. Kobatake, *J. Phys. Chem. C*, 2024, 128, 1469-1476.
- [5] K. Minemura, N. Miyasaka, A. Arakawa, H. Ochi, K. Ichihara, Y. Fujimoto, and F. Ito, Annual Meeting on Chemical Society of Japan, 2023, P3-3am-05.
- [6] Y. Fujimoto, H. Sotome, R. Shimada, H. Okajima, A. Sakamoto, H. Miyasaka, and F. Ito, Annual Meeting on Chemical Society of Japan, 2023, K205-3am-08.
- [7] J. Mei, N. L. C. Leung, R. T. K. Kwok, J. W. Y. Lam, and B. Z. Tang, *Chem. Rev.*, 2015, 115, 11718-11940.

## 架橋ポリグルタミン酸の金属イオンの吸着能力について

滋賀県立虎姫高等学校

安達柚葉・小川藍・藤井乃瑠・藤澤めばえ・堀浩治\*

○中村倅・○杉江遥・○松本千佳・○藪中楓人・○山本惺太

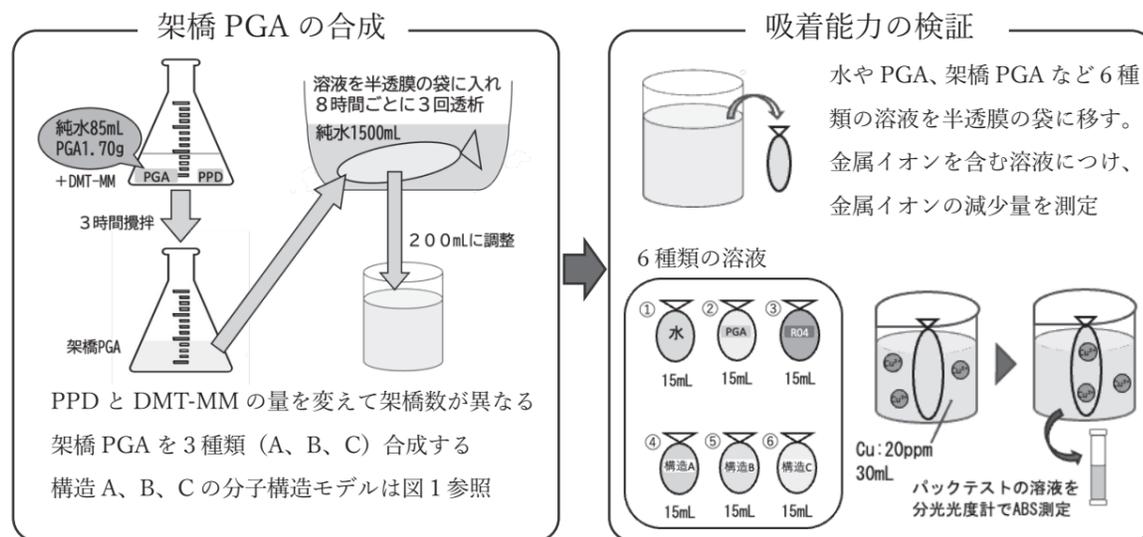
### 【研究概要】

納豆の粘り成分であるポリグルタミン酸 (PGA) は金属イオンを吸着する効果を持っており<sup>1)</sup>、PGA はエタンジオールなどの添加物でエステル結合による架橋構造をつくると吸着効果が高まる<sup>2)</sup>。岸田・曾根・伏木・三俣(2023)は、添加物に p-フェニレンジアミン (p-phenylenediamine、PPD) を用いたアミド結合による架橋構造をつくることで、銅(II)イオン( $\text{Cu}^{2+}$ )の吸着能力が高まる架橋 PGA を合成した<sup>3)</sup>。しかし PGA と PPD との配合比や適切な架橋構造については十分に解明されていない。

そこで本研究では、PGA : PPD の配合比を変えて、架橋数の異なる構造を作り、どの構造がより多くの  $\text{Cu}^{2+}$  を吸着するかを調べることにした。その結果、架橋 PGA の架橋数が吸着能力に影響を与えることを明らかにした。また適切な配合比について示唆を得ることができた。

Polyglutamic acid (PGA), the sticky component of natto, has an adsorptive effect on metal ions, and in a previous study<sup>1)</sup>. It has been found that the adsorption effect of PGA is enhanced when a cross-linked structure is created by ester bonds with additives such as ethanediol<sup>2)</sup>. Last year, our research team showed that adding p-phenylenediamine (PPD) to PGA to create a cross-linked structure with amide bonds enhanced the adsorption effect<sup>3)</sup>. Therefore, we varied the ratio of PGA:PPD to create structures with different numbers of cross-links and investigated which structure adsorbed more  $\text{Cu}^{2+}$ . As a result, we succeeded in enhancing the adsorption effect more than previous studies.

### 【研究概要図】



### 1. 背景と目的

SDGs の目標 6-3 において、汚染を減らし水質を改善するなど安全な水の確保が求められているが、今もなお、鉱山周辺には重金属イオンを含む有害物質が残されており、また発展途上国では工場排水からの重金属イオンの流出についても危惧されている。近年では銅の需要が高まっており、銅鉱山の開発が今より進むことが予想される。環境汚染を防ぎ、持続可能な開発を行う取組が必要と考え、 $\text{Cu}^{2+}$  などの重金属イオン吸着剤の研究に着手した。

本研究では、吸着能力が高い実用的な架橋 PGA の構造を見出すとともに、金属イオンの吸着選択性を明らかにすることを目的とする。

アミド結合による架橋構造の適切な架橋数を調べるために、岸田他(2023)の架橋 PGA の合成方法を参照し、トリアジン系縮合剤である DMT-MM 用いて PGA のカルボキシ基と PPD のアミノ基をアミド結合させ<sup>3)</sup>、図1のようなカルボキシ基(-COOH)と PPD のモル比が 8 : 4 となる構造 A、モル比が 8 : 2 となる構造 B、モル比が 8 : 1 となる構造 C の吸着剤をそれぞれ合成し、 $\text{Cu}^{2+}$  の吸着量の差を検証する。また金属イオンの吸着選択性を調べるために、他の金属イオンについても吸着量を検証する。

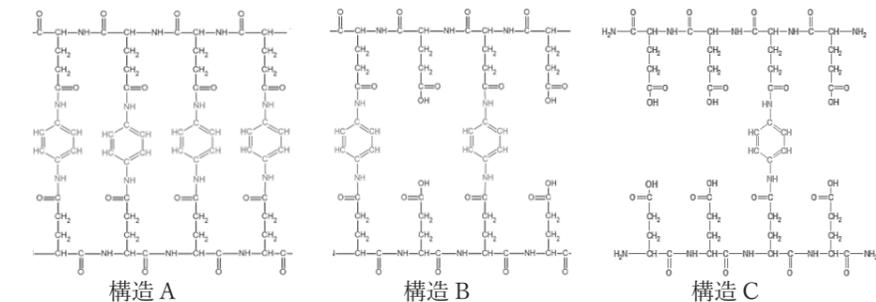


図1 PGA と PPD との架橋構造.

### 2. 方法と結果

#### 【実験1】吸着量の検証

構造 A を持つ架橋 PGA の吸着剤を合成するため、水 85 mL に PGA 1.70 g を溶かした溶液に、水中でも縮合反応ができる DMT-MM を 1.88 g、添加剤の PPD を 0.736 g 加えて 3 時間攪拌した。不純物を除くために反応後の溶液について透析を 3 回繰り返した。架橋 PGA 溶液について全量が 200 mL となるまで純水を加えて調整した。構造 B、構造 C の吸着剤についても、PPD の量をそれぞれ 0.368 g、0.184 g と変えて同様の手順で合成した。

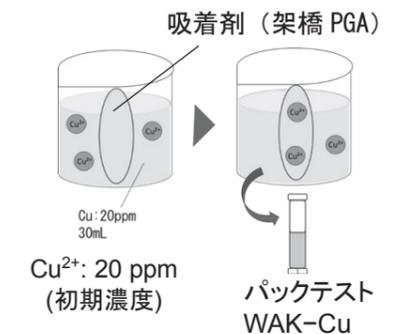


図2 吸着量の測定方法の概要.

合成した吸着剤の効果を検証するために、PGA や岸田他(2023)の吸着剤<sup>3)</sup> と吸着能力を比較した。①純水、②PGA、③岸田他(2023)の吸着剤 (なお研究概要図、表1において③岸田他(2023)を R04 と記載する)、④構造 A の吸着剤、⑤構造 B の吸着剤、⑥構造 C の吸着剤を含む各溶液 15 mL を半透膜の袋にそれぞれ入れた。その後、図2のように、20 ppm の  $\text{Cu}^{2+}$  が含まれる硫酸銅(II)水溶液 30 mL に①~⑥の袋を、それぞれ入れて 20 時間静置した。吸着前後における硫酸銅(II)水溶液中の  $\text{Cu}^{2+}$  の濃度変化を調べるために、バックテスト WAK-Cu を用いた。試薬との反応の際に発色したものを、分光光度計で 456 nm における吸光度を測定し、事前に作製した検量線から  $\text{Cu}^{2+}$  の濃度を求めた。

架橋構造による吸着能力の向上の有無を調べるために、②のPGAによる吸着後のCu<sup>2+</sup>の濃度と、④の構造A、⑤の構造B、⑥の構造Cによる吸着後のCu<sup>2+</sup>の濃度を比較し、②のCu<sup>2+</sup>の濃度との平均値の差についてt検定を行った。なおサンプル数はn=7である。また、③岸田他(2023)の吸着剤との違いについて調べるために、同様に③と④、⑤、⑥とそれぞれ平均値の差についてt検定を行った。

【結果1】

①～⑥について、20時間静置前後のCu<sup>2+</sup>の濃度の平均値を表1に示す。またt検定により得られたt値と有意確率p値を示す。

表1 架橋構造の違いによる吸着に伴うCu<sup>2+</sup>濃度(ppm)の変化。

	①water	②PGA	③R04	④構造A (8:4)	⑤構造B COOH:PPD (mol比) (8:2)	⑥構造C (8:1)
Cu <sup>2+</sup> 濃度,t= 0 h	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00
Cu <sup>2+</sup> 濃度,t=20 h	13.0	7.26	4.58	1.46	1.90	3.72
標準偏差	-	1.68	1.55	0.65	0.55	0.71
②との差 t値	-	-	3.09**	7.08**	8.15**	6.39**
③との差 t値	-	-	-	4.51**	4.44**	2.21*
	n=7			* p<0.05		** p<0.01

表1のように、各吸着剤の吸着量は③<⑥<⑤≒④の順となった。本研究で合成した構造A、構造B、構造Cをもつ架橋PGAの吸着剤は、岸田他(2023)の吸着剤よりも吸着量が高い。また構造Aと構造Bの吸着量に差が少ないが、構造Cよりも吸着量が高い。

【実験2】吸着速度の検証

構造Aと構造Bの違いを明らかにするため、構造Aと構造Bについて、Cu<sup>2+</sup>の吸着速度を検証した。実験1と同様に吸光度を3時間おきに測定し、Cu<sup>2+</sup>の濃度変化を調べた(サンプル数はn=7)。

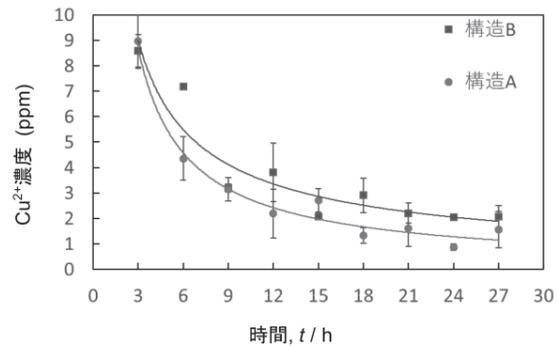


図3 溶液中におけるCu<sup>2+</sup>濃度の時間変化。

【結果2】

27時間までの各溶液中におけるCu<sup>2+</sup>濃度の時間変化を図3に示す。

図3のように、構造Aは6時間までの間で濃度変化が大きく、構造BよりもCu<sup>2+</sup>を速く吸着した。27時間経過後に吸着量に差が見られなかった。

【実験3】濃度の違いによる吸着能力の検証

Cu<sup>2+</sup>が低濃度(20 ppm)と高濃度(500 ppm)において、PGA、構造A、構造Bをもつ架橋PGAの吸着能力を調べる実験を行った。(サンプル数はn=3)

なお吸着能力を次の式から求めた。吸着能力(mmol/g) = (Q<sub>1</sub> - Q<sub>2</sub>) / A

Q<sub>1</sub>、Q<sub>2</sub>をそれぞれ試料浸漬前、浸漬後の銅イオン量(mmol)、AをPGA 試料量(g)とする。

【結果3】

表2 PGAと架橋PGAの吸着能力の差について

PGAと構造A、構造Bにおける吸着能力を表2に示す。

表2のように、高濃度(500 ppm)においては、構造Aと構造Bに吸着能力に差が見られなかった。低濃度(20 ppm)においては、吸着量に差が見られる。

		PGA	構造A COOH:PPD (mol比) (8:4)	構造B (8:2)
低濃度(20ppm)	吸着能力(mmol/g)	0.0319	0.0641	0.0617
高濃度(500ppm)	吸着能力(mmol/g)	1.38	1.79	1.75

【実験4】金属イオン吸着選択性の検証

構造Bの吸着剤における吸着選択性を調べるために、Na<sup>+</sup>、Ag<sup>+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Al<sup>3+</sup>、Fe<sup>3+</sup>の各金属イオンについて、イオン濃度が2.00×10<sup>-2</sup> mol/Lとなる水溶液10.0 mLをそれぞれビーカーに用意した。架橋PGA溶液10.0 mLを各ビーカーに入れて混合し、20時間静置した。沈殿物を除くため、遠心分離機にかけたのち、上澄み液をろ過した。ろ液に残留しているイオンについてパックテストを行い、比色分析法により残留イオンを測定し、吸着率を求めた。

【結果4】

各金属イオンについて、沈殿生成の様子などを表3に示す。表3のように、本研究で合成した架橋PGAはCu<sup>2+</sup>の他にも、Al<sup>3+</sup>やPb<sup>2+</sup>の吸着が高いことがわかった。Fe<sup>3+</sup>は黒色に混濁し沈殿が一部生じた。Ag<sup>+</sup>については黒色の微粒子が生成され、混濁した液体となった。

表3 各金属イオンの沈殿生成の様子

	Na <sup>+</sup>	Ag <sup>+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Fe <sup>3+</sup>
沈殿生成の有無	沈殿なし	黒色に混濁	緑色沈殿あり	白色沈殿あり	沈殿なし	白色沈殿あり	黒色に混濁
沈殿生成の速さ	-	-	◎	△	-	○	-
吸着率	-	-	66.3%	99.6%	-	99.9%	-

3. 考察

表1、表2のように、PGAよりも架橋PGAは吸着能力が高いが、構造A、構造Bについては吸着能力に差が見られなかった。構造Bはカルボキシ基が残っており、Cu<sup>2+</sup>のキレート構造の形成に関わっているためと考えた。

図3のように、アミド結合数が多い構造Aは、構造BよりもCu<sup>2+</sup>を速く吸着していた。Cu<sup>2+</sup>は酸素原子よりも電気陰性度が小さい窒素原子に配位結合しやすいためと思われる。架橋PGAでCu<sup>2+</sup>を吸着した場合、沈殿物は緑色となり、PGAで吸着した場合は、沈殿物が青色となった。架橋PGAにおいて、窒素原子がキレート形成に関わり緑色の沈殿が生じたと思われる。

吸着速度は構造Aに比べて遅いものの、吸着能力に差が少なく、構造Bは合成に要する薬品量が少ないことから、実用化に適しているものは構造Bをもつ架橋PGAだと思われる。

表3の結果をふまえ、Cu<sup>2+</sup>の濃度が8.0×10<sup>-3</sup> mol/Lで同様の実験を行ったところ、Cu<sup>2+</sup>の吸着率が95%であった。吸着率は、イオン濃度や沈殿生成の速さに関係があると思われる。

4. 結論

架橋PGAにおいて、構造Aは構造BよりもCu<sup>2+</sup>を速く吸着することができるが、吸着能力について差が少ない。また構造AはPPDやDMT-MMの使用量が構造Bよりも2倍必要で、薬品の使用量を減らす観点から、構造Bをもつ架橋PGAが吸着剤として実用性に優れている。

また架橋PGAはCu<sup>2+</sup>、Al<sup>3+</sup>、Pb<sup>2+</sup>を吸着する能力が高く、金属イオンの吸着選択性が明らかとなった。今後は各金属イオンについて、イオン濃度と吸着速度の関係についても検証したい。

5. 参考文献

- (1) 田島武治, 鋤柄佐千子: 繊維学会誌, 67 (2011), 266-272.
- (2) 松本幸三, 徳都, 藤井政三, 七戸誠, 遠藤剛: ネットワークポリマー, 30 (2009), 136-141.
- (3) 岸田紗季, 曾根優夏, 伏木みずほ, 三俣凜奈: 滋賀県立虎姫高等学校令和4年度究理II課題研究論文集, (2023), 7-12.

## ホウ素ケージド技術による細胞機能の光制御

広尾学園高等学校

○秋庭琉衣・隅田ゆうと\*

### 【研究概要】

ケージド化合物は、生物活性物質に光で取り外し可能なユニットを連結し、一時的に不活化した分子である。薬剤の活性を任意の時間と場所でコントロールできる。しかし、従来のケージド法は特定の官能基（分子の中で特定の化学反応を起こす部分）を持つ分子のみが対象で、多くの生物活性分子のケージド化が困難だった。最近、可視光で炭素-ホウ素結合を切断するホウ素ケージド化合物を用いることで、ケージド化の対象の分子が大幅に増加したが、この手法は構造の自由度に乏しいことが課題だった。

そこで、より合成が容易で構造の自由度の高いホウ素ケージド化合物の設計した。

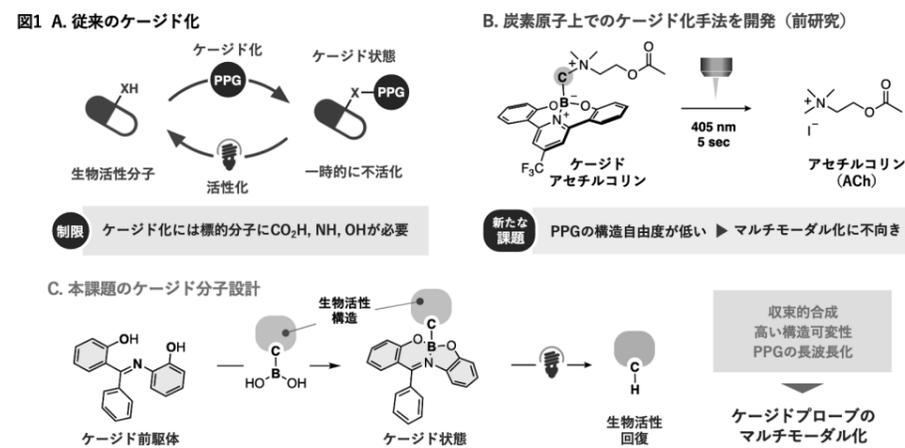
具体的には、DFT計算という化学計算方法を利用して最も安定で長波長吸収をしてくれる構造を特定し、その結果で最も最適とした構造を合成した。

English abstract: Caged compounds are biologically active molecules that are temporarily inactivated by linking a photo removable protecting group. Using caged compounds, biological activity of target molecules can be controlled.

The purpose of this experiment was to further enhance the utility of a caging method using cleavage of a carbon-boron bond, by designing a new method which is easier to synthesize, more structurally tunable and photocleavable with longer wavelengths of light.

Specifically, in order to confirm whether photo excitation of this caged compound leads to the cleavage of carbon-boron bonds, a radical addition reaction called the Giese reaction was conducted. Then, DFT calculations were used to design the most stable and long-wavelength absorbing structure. This caging method can be used for molecular imaging and other applications, since it can, in principle, cage all organic compounds.

### 【研究概要図】



### 1. 背景と目的

ケージド化合物はまるで生理活性物質をかごに捕えるように、生理活性物質に光で取り外し可能なユニットを連結し、一時的にその機能を抑える（不活化した）分子だ。これにより、特定の場所・時間で生理活性物質を活性化でき、神経伝達や細胞内シグナル伝達の研究、薬理活性の時空間制御に基づく分子イメージングに役立つ。医療に応用した場合、患部に最適の時間で医薬品を放出することができる。しかし、従来のケージド化合物は、ケージド化するには特定の官能基（分子の中で特定の化学反応を起こす部分）が必要であり、生物活性分子の構造によってはケージド化が困難だった。そこで、前研究では光の照射によって炭素-ホウ素結合が切断する性質を利用して、炭素原子で切断放出する手法を開発した。これは原理上、全ての有機化合物をケージド化できることになる。しかし、この分子は化学修飾が難しく、他の働きを持つ化学物質、例えば水溶性ユニットやタンパク質リガンド、蛍光団を付与することは簡単ではなかった。

そこで私は、より合成が容易で構造が変更しやすい高い分子を設計することで、その課題を解決しようと考えました。

具体的には、新しいケージドプローブの合成を目指し、最も付加が難しいtert-ブチル基を付けることで、全ての薬剤に応用できることを示した。さらに、DFT計算を使って、最も安定で長波長吸収し切断効率が良い構造を特定し、その構造を合成することを目標とした。

### 2. 方法

### 3. 結果と考察

まず、実際にホウ素ケージド化合物が予想通りケージド化を行えることを確認するために、修飾のないケージド化合物を合成した。これに427 nmの光を照射し、結合が切断できているかをNMR（核磁気共鳴分光法）で確認したところ、期待通り、ラジカル付加体を低収率ながら確認できた。このことから、光励起によって炭素-ホウ素結合切断が起こっていることが示唆され、次はより安定であったり吸収波長が長い構造を設計・合成を目指した。

構造の合成に関して、手当たり次第に合成を行うのではなく、Gaussianという計算化学ソフトウェアで構造をモデリングし、DFT計算（量子化学計算）を行い、分子の電子状態を比較した。DFT計算の結果は表1に示す。

いくつかの構造で計算した結果、図1のようなニトロ基とジエチルアミノ基をつけた構造で、かつイミンの片方のベンゼン環に電子不足なトリフルロロメチル基（CF<sub>3</sub>K）を導入した構造をもつ構造が最も最適だと思った。

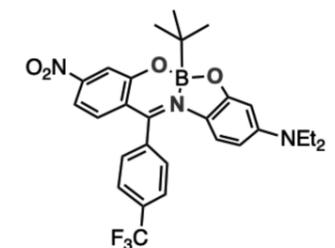


図1

この考察の前提として、homo（電子が入っている軌道の

中で最もエネルギーが高い軌道)とlumo(電子が入っていない軌道の中でエネルギーが最も低い軌道)のエネルギーレベルが低いと切断効率がよくなる傾向があるのと、homo/lumoのエネルギーギャップが小さいほど長波長シフトし、よりエネルギーの少ない光を吸収して与えることが過去の研究でわかっている。

この構造において、homoが-7.081eVでlumoが-2.196eVで、homo/lumoのエネルギーギャップは-4.885eVであった。これは何も付加していないノ構造に比べてエネルギーレベルが低くなっていて、homo/lumoエネルギーギャップも-5.274eVであったノーマル構造に比べて小さくなっている。

このことから、図1の構造が最も最適だと考察し、今後この分子を合成しようと考えている。

表1

Name	HOMO (eV)	LUMO (eV)	HOMO LUMO gap
Normal	-6.986	-1.712	-5.274
Dimethylamino	-6.467	-1.33	-5.137
Nitro	-7.513	-2.357	-5.156
Dimethylnitro	-6.923	-1.985	-4.938
Me2NPh	-6.74	-1.512	-5.228
CF3Ph	-7.169	-1.962	-5.207
CF3PhMe2NNitro	-7.081	-2.196	-4.885

また、研究目的で述べたtert-ブチルラジカルの付加については、複数のスキームで試みているものの、低収率であったり、まだ合成に成功していない。考察として、TLC(薄層クロマトグラフィー)を行ったところ、少量の目的物であるオレンジ色のスポットの上(r.f値0.8付

近)に別のスポットがあった。このスポットの物質を特定するために、PTLC(分取薄層クロマトグラフィー)で分離し、NMR(核磁気共鳴分光法)で確認したところ、原料物質であることが分かった。このことから、目的物質が反応系中で加水分解してしまっていると考えた。これを防ぐために、まずは反応温度や時間を変更しようと考えている。

#### 4. 結論

ケージド化合物は光で除去できるユニットを連結して生理活性物質を一時的に不活化する分子で、特定の場所・時間での活性化が可能なので分子イメージングや医療の応用に期待できる。炭素-ホウ素結合のhomolysisを利用する新手法は全ての有機化合物をケージド化できるが、化学修飾が難しいため、私はより合成しやすく構造可変性の高い分子の設計を目指している。

結果として、デザインしたホウ素ケージド化合物の光照射による炭素-ホウ素結合の切断が確認され、Gaussian(計算化学ソフトウェア)とDFT計算(量子化学計算)を用いてさらなる安定性と機能性を持つ分子の設計と合成を進めている。

今後は合成を続け、合成した化合物が光にどのように反応するかを調べ、薬剤を連結した分子による細胞イメージングを目指す。

#### 5. 参考文献

- 1) Klan, P.; Solomek, T.; Bochet, C. G.; Blanc, A.; Givens, R.; Rubina, M.; Popik, V.; Kostikov, A.; Wirz, J. Photoremovable protecting groups in chemistry and biology: reaction mechanisms and efficacy. *Chem. Rev.* 2013, *113*, 119–191.
- 2) Silva, J. M.; Silva, E.; Reis, R. L. Light-triggered release of photocaged therapeutics - Where are we now? *J. Controlled Release* 2019, *298*, 154–176.
- 3) Ellis-Davies, G. C. R. Reverse Engineering Caged Compounds: Design Principles for their Application in Biology. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2023, *62*, No. e202206083.
- 4) Sumida, Y.; Ohmiya, H. Direct excitation strategy for radical generation in organic synthesis. *Chem. Soc. Rev.* 2021, *50*, 6320–6332.
- 5) Sato, Y.; Goto, Y.; Nakamura, K.; Miyamoto, Y.; Sumida, Y.; Ohmiya, H. Light-Driven N-Heterocyclic Carbene Catalysis Using Alkylborates. *ACS Catal.* 2021, 12886–12892.
- 6) Gorka, A. P.; Nani, R. R.; Zhu, J.; Mackem, S.; Schnermann, M. J. A Near-IR Uncaging Strategy Based on Cyanine Photochemistry. *J. Am. Chem. Soc.* 2014, *136*, 14153–14159.
- 7) Passlick, S.; Thapaliya, E. R.; Chen, Z.; Richers, M. T.; Ellis-Davies, G. C. R. Optical probing of acetylcholine receptors on neurons in the medial habenula with a novel caged nicotine drug analogue. *J. Physiol.* 2018, *596*, 5307–5318.
- 8) Bohnen, N. I.; Kanel, P.; Müller, M. L. T. M. Chapter Seven - Molecular Imaging of the Cholinergic System in Parkinson's Disease. In *Int. Rev. Neurobiol.*; Politis, M., Ed.; Academic Press, 2018; Vol. *141*; pp 211–250.

## アラニナト銅水溶液中に生じた赤色薄膜の物質同定と生成過程の解明

福島県立会津学鳳高等学校 (SSH 探求部化学班)

○高橋幸嗣・○楠凌我・○田中颯人  
○穴澤優獅・○大河原大翔・○七海篤史

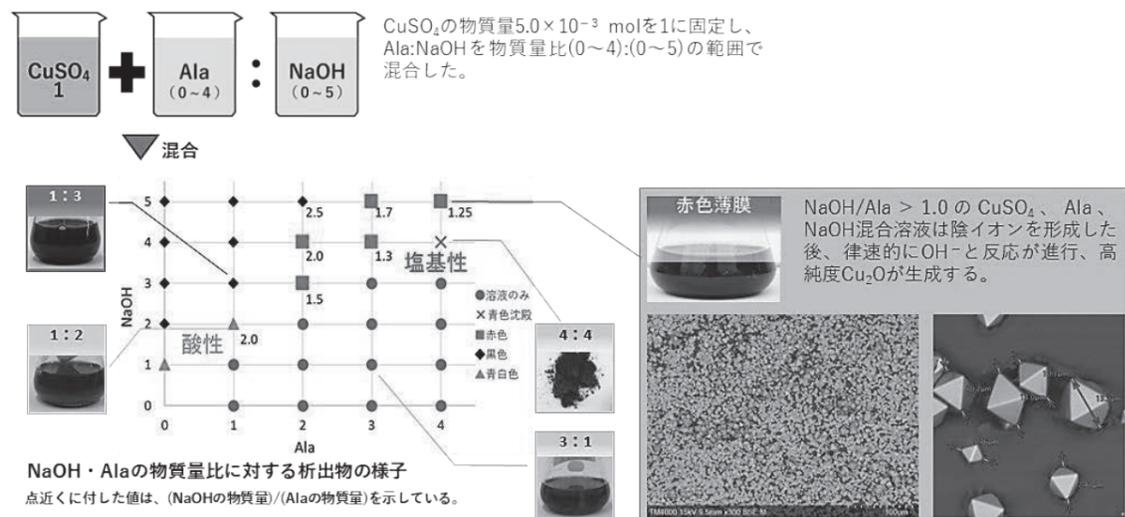
### 【研究概要】

アラニナト銅の合成実験で、CuSO<sub>4</sub>、アラニン(Ala)、NaOHの物質質量比を変えて混合した水溶液を暗所で静置した所、赤色薄膜が析出するものがあった。先行研究での報告がなかったため、この薄膜の物質同定と生成過程の解明を行った。結果、吸収スペクトル、キレート滴定から、薄膜は高純度のCu<sub>2</sub>Oであることが示唆された。また、NaOHとAlaの物質質量比を変えた各混合溶液の吸収スペクトル、陰イオン交換樹脂への通液、薄膜析出前後のpHを調べると、NaOH/Ala>1.0の時、Cu<sup>2+</sup>がAlaによりCu<sup>+</sup>へ還元された後、律速的にOH<sup>-</sup>との間でCu<sub>2</sub>Oが合成されると示唆された。

SEM画像から薄膜は、緻密な八面体微小結晶で構成されており、先行研究<sup>1)~3)</sup>と比較し安全で安価、容易に、結晶性の高いCu<sub>2</sub>O薄膜が合成できる、画期的な発見であることがわかった。

**English abstract:** In the synthesis of Cu<sup>2+</sup> complexes with amino acid ligands, we discovered a red thin film on the container walls when an aqueous solution of CuSO<sub>4</sub>, alanine (Ala), and NaOH in varying molar ratios was left to stand in the dark. We identified the substance of this red thin film and elucidated of the formation process. The absorption spectrum and chelatometric titration results suggest that the red thin film is Cu<sub>2</sub>O with high purity. In addition, some verifications suggest that when the molar ratio of NaOH to Ala is greater than 1.0, After reduction to Cu<sup>+</sup>, Cu<sub>2</sub>O is synthesized between OH<sup>-</sup>. From the SEM images, the thin film consists of octahedral Cu<sub>2</sub>O crystals. This research is extremely epoch-making in that it is safer, cheaper, and easier to synthesize Cu<sub>2</sub>O thin films with high crystallinity than any previous research.<sup>1)~3)</sup>

### 【研究概要図】



### 1. 背景と目的

アミノ酸を配位子とする銅イオン(II)Cu<sup>2+</sup>錯体の合成実験で、DL-アラニン(Ala)、硫酸銅(II)CuSO<sub>4</sub>、水酸化ナトリウムNaOHの混合比を変えて合成を試みた所、時間経過とともに

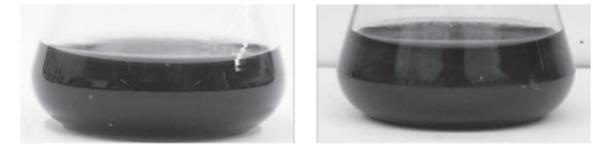


図1 アラニナト銅(II)水溶液(左)と赤色薄膜(右)

に三角フラスコ壁面に、図1のような赤色の薄膜(以下、赤色析出物)が生成されるものがあった。銅Cuを含む赤色物質として銅Cuや酸化銅(I)Cu<sub>2</sub>Oが考えられるが、いずれもCu<sup>2+</sup>の還元が必要になる。本来、Cu<sup>2+</sup>を還元するには、強熱や電気分解、強い還元剤などが必要であり、これまで上記のような反応の報告はない。私たちは、赤色析出物の同定と生成過程の解明を試みた。

### 2. 実験1-赤色薄膜の同定-

塩酸HClに対してCuは不溶であるがCu<sub>2</sub>Oは溶ける。赤色析出物がHClに溶解したためCu<sub>2</sub>Oと仮説を立て、赤色析出物の同定と純度を検証した。

#### 2-1 実験方法

##### 2-1-1 吸収スペクトルによる赤色物質の同定

次の方法<sup>4)</sup>で生成した鉄(II)イオンFe<sup>2+</sup>の吸収スペクトルを測定し、赤色析出物がCu<sub>2</sub>Oであるか調べた。赤色析出物を希HClに溶かした溶液に、塩化鉄(III)FeCl<sub>3</sub> 0.020 gを加え攪拌し、Cu<sub>2</sub>OによるFe<sup>2+</sup>への還元を試みた。この溶液に酢酸・酢酸ナトリウム緩衝液(pH=4.64)と純水を加えた後、Fe<sup>2+</sup>との反応で赤色に呈色するO-フェナントロリン溶液を2 mL加え、吸収スペクトルを測定した。比較のため、赤色析出物を市販のCu<sub>2</sub>O試薬に変えた溶液、塩化鉄(II)FeCl<sub>2</sub> 0.020 gを希HClに溶かし、O-フェナントロリン溶液で呈色させた溶液についても測定した。

##### 2-1-2 キレート滴定によるCuの定量

赤色析出物に含まれるCuの定量をキレート滴定により試みた。赤色析出物0.020 gを希HClで溶かし、純水で希釈して500 mLとした。この水溶液75.0 mLにメタノール、酢酸・酢酸ナトリウム緩衝液(pH=4.64)、PAN指示薬を加え、0.0200 mol/L EDTA溶液で滴定した。

### 2-2 結果と考察

赤色析出物、Cu<sub>2</sub>O試薬、Fe<sup>2+</sup>溶液をO-フェナントロリン溶液で呈色させた溶液の吸収スペクトルを図2に示す。図2の各吸収スペクトルの波形・吸収極大波長λが一致したことから、赤色析出物にはCu<sup>+</sup>が含まれCu<sub>2</sub>Oと示唆された。

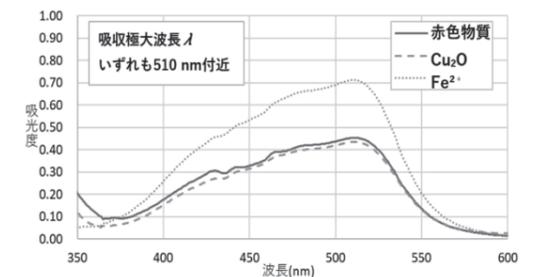


図2 赤色物質、Cu<sub>2</sub>O、Fe<sup>2+</sup>の吸収スペクトル

キレート滴定を6回行った結果を表1に示す。Cu 2.00×10<sup>-5</sup> molは0.0200 mol/L EDTA溶液1.00 mLと錯体をつくる。表1(b)は、赤色析出物が全てCu<sub>2</sub>Oと仮定したとき、析出物の質量から算出したCuの物質質量である。滴定で得たCuの物質質量(a)との差が0.4%から、高純度のCu<sub>2</sub>Oと考えられる。

表1 キレート滴定の結果

0.0200 mol/L EDTA溶液の平均滴下量	1.21 mL
(a) 滴定で算出したCu	2.42 × 10 <sup>-5</sup> mol
(b) 赤色物質を全てCu <sub>2</sub> OとしたときのCu	2.43 × 10 <sup>-5</sup> mol

3. 実験 2-生成の過程-

Cu<sup>+</sup>に還元されるしくみをビウレット反応から着想を得た。この反応は図 3 のように、Cu<sup>2+</sup>がトリペプチド以上のペプチドと塩基性下で錯体を作る際、水素イオン H<sup>+</sup>が脱離した N 原子が Cu<sup>2+</sup>へ電子 e<sup>-</sup>を供給し Cu<sup>+</sup>になる<sup>5)</sup>。アラニナト銅[Cu(Ala)<sub>2</sub>]<sup>n-</sup>も溶液中で Cu<sup>+</sup>になり、その結果、陰イオンになっていると考えた。Cu<sup>+</sup>をもつ陰イオンは水酸化物イオン OH<sup>-</sup>と緩やかに反応し、Cu<sub>2</sub>O が赤色薄膜として析出したと考えた。

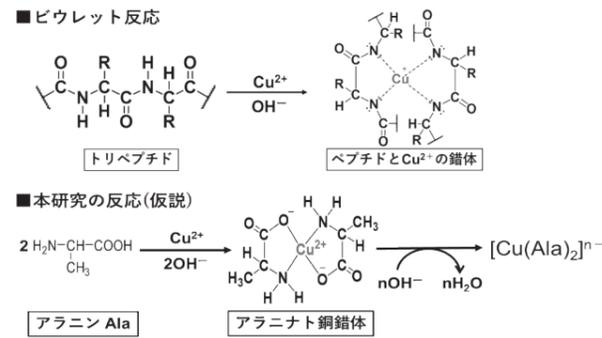


図3 ビウレット反応と本研究の反応

3-1 実験方法

3-1-1 Cu<sub>2</sub>O の生成条件の解明

Cu<sub>2</sub>O の生成と各水溶液の物質質量比の関係を調べた。CuSO<sub>4</sub> の物質質量 5.0×10<sup>-3</sup> mol を 1 に固定し、Ala:NaOH を物質質量比 (0~4):(0~5) の範囲で混合した水溶液を 20°C で静置し、様子を調べた。また、別の方法で準備したアラニナト銅<sup>6)</sup>、Ala:NaOH の物質質量比 4:4、4:5 の各水溶液について吸収スペクトルを測定した。

3-1-2 水溶液中での陰イオン生成の検証

アラニナト銅が水溶液中で陰イオンであれば、陰イオン交換樹脂内で陰イオンの交換が起こる。樹脂に塩基性下のアラニナト銅水溶液を通し、交換液の pH とニンヒドリン反応を調べた。

3-1-3 Cu<sub>2</sub>O 生成過程の解明

Cu<sub>2</sub>O が OH<sup>-</sup>により生成されるか検証するため、混合直後と Cu<sub>2</sub>O 生成後の pH を比較した。

3-2 結果と考察

Ala と NaOH の物質質量比を変えて反応させた際の析出物の色を図 5 に示す。また、アラニナト銅、Ala:NaOH の物質質量比 4:4、4:5 の各水溶液の吸収スペクトルを図 6 に示す。塩基性下のアラニナト銅水溶液を陰イオン交換樹脂に通すと図 7 のように樹脂が青色に変化し、

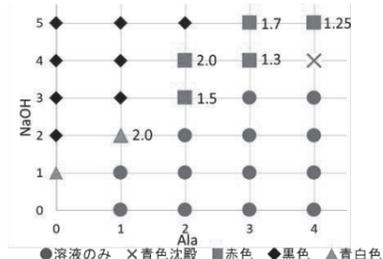


図5 NaOH:Alaの混合比に対する析出物の色点近くの値は、(NaOHの物質質量)/(Alaの物質質量)を示す。

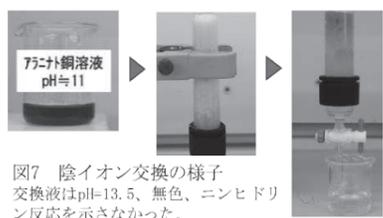


図7 陰イオン交換の様子 交換液はpH=13.5、無色、ニンヒドリン反応を示さなかった。

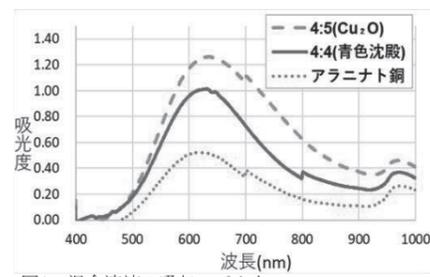


図6 混合溶液の吸収スペクトル

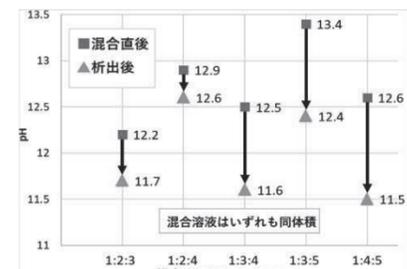


図8 溶液の混合直後■と析出後▲のpHの変化

交換液は無色、pH=13.5 を示した。混合溶液は図 8 のように Cu<sub>2</sub>O 生成とともに pH が減少した。

図 6 の各吸収スペクトルの波形・吸収極大波長 λ がほぼ一致したことから、Ala は(i)式が進行した後、Cu<sup>2+</sup>との間でアラニナト銅を形成したことがわかる。図 5 より、OH<sup>-</sup>は Cu<sup>2+</sup>と水酸化銅(II) Cu(OH)<sub>2</sub> のような沈殿を形成するより Ala と優先的に反応することが分かる。また、Cu<sub>2</sub>O は NaOH と Ala の比が NaOH/Ala>1.0 で生じることが分かる。アラニナト銅水溶液を陰イオン交換樹脂に通すと、図 7 のように交換液は無色、塩基性となり、ニンヒドリン反応を示さなかった。これは、樹脂に結合した OH<sup>-</sup>が陰イオンと交換されたと考えられ、アラニナト銅水溶液は陰イオンであることが示唆される。以上から、NaOH と Ala が 1:1 で(i)式のように Ala<sup>-</sup>を形成した後、(ii)式のように過剰の OH<sup>-</sup>がアラニン内のアミノ基-NH<sub>2</sub>から H<sup>+</sup>を脱離、e<sup>-</sup>が豊富な N 原子が Cu<sup>2+</sup>を Cu<sup>+</sup>へ還元したと推察する。



さらに、Cu<sub>2</sub>O が生成した溶液は NaOH/Ala>1.0 であり、図 8 のように、時間経過とともに塩基性水溶液の pH が減少した。これは、Cu<sup>+</sup>を含むアラニナト銅水溶液が OH<sup>-</sup>と律速的に反応し、Cu<sub>2</sub>O が生成したと考える。

4. 結論

NaOH/Ala>1.0 の CuSO<sub>4</sub>、Ala、NaOH 混合溶液が、塩基性下で陰イオンのアラニナト銅水溶液になった後、律速的に OH<sup>-</sup>と反応が進行し、高純度 Cu<sub>2</sub>O が生成したと考える。

5. 展望

スライドガラスに付着させた Cu<sub>2</sub>O 赤色薄膜の SEM 画像を図 9 に示す。Cu<sub>2</sub>O は可視光領域における光吸収率が高い p 型半導体として知られている。人体に無害な点から次世代の太陽電池用材料やリチウムイオン電池の負極剤として期待され、

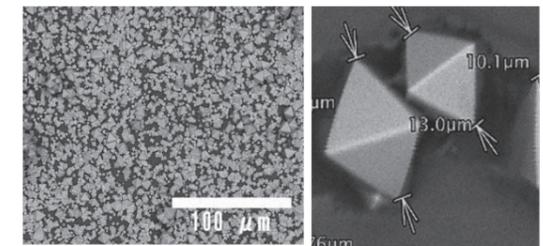


図9 Cu<sub>2</sub>O赤色薄膜のSEM画像

結晶性の高い薄膜形成の研究が行われている<sup>1)</sup>。また、立方体や八面体などの多様な結晶形態を取ることが知られており、科学的な関心も高い<sup>2)</sup>。しかし、アスコルビン酸を用いた立方体結晶合成の報告はあるものの<sup>3)</sup>、多くが電気分解、高価な溶媒や装置等を用いて作製されておりエネルギー消費が大きい。私たちは偶然にも、安価、安全、簡単に八面体微結晶からなる緻密な薄膜を合成した。この研究分野では画期的であると言える。

6. 参考文献

- 1) 若島涼 他, 「ミスト CVD 法による Cu<sub>2</sub>O 薄膜の作成と評価」, 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会予稿集, p221 (2017)
- 2) 持田彰男 他, 「N-イソプロピルアクリルアミド水溶液中の銅の表面上における多様な結晶形態の酸化第一銅微結晶の合成」, 関東学院大学理工研究報告, 66 pp15-20, (2023)
- 3) Zhenghua Wang *et al* Controlled synthesis of Cu<sub>2</sub>O cubic and nano- and microcrystals Cryst. Res. Technol. 44, 6, pp624-628 (2009)
- 4) 伊勢國男, 「鉄鉱石中の鉄(第 1 鉄, 第 2 鉄)の 1, 10-フェナントリンによる吸光度定量」, 岩手大学教育学部研究年報第 51 巻, 第 1 巻, p32 (1991)
- 5) 鈴木祥夫, 「総タンパク質の定量法」, 日本分析化学会, ぶんせき 1, pp2-9 (2018)
- 6) 日本化学会編, 実験講座, 第 3 版, 8 巻 p1524



3. 結果と考察

(1) 輝安鉱の再結晶と水熱合成 (反応時間: 1 週間 降温時間: 4 時間 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>: 0.010 mol/L)

まず、輝安鉱収率について、純水のときに比べて Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> を加えた水熱合成で得られた合成試料の方が高く、反応が促進されたと考えられる。加えて、再結晶の条件で得られた合成試料では、輝安鉱の一部が再解離して Sb が生成していたことが特徴として挙げられる。

次に、平均結晶サイズとアスペクト比平均については、最初の水熱合成時に得られた物が最も結晶成長を促進し、市之川産輝安鉱のアスペクト比 10.4 に近付いていた。これらのことから、本反応系においては、輝安鉱の再結晶よりも水熱合成時に得られた試料の方が、輝安鉱収率が高い上にアスペクト比も市之川産輝安鉱に近付くことが明らかになった。

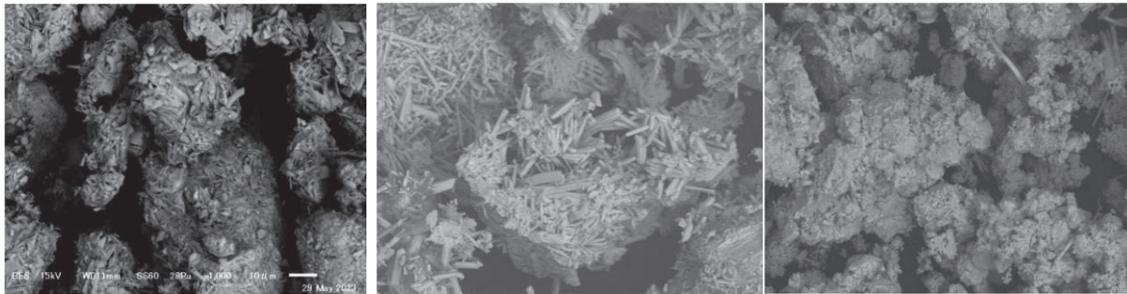


図 6 水熱合成試料と再結晶試料の SEM 像 (反応時間: 1 週間、降温時間: 4 時間、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>: 0.010 mol/L)

表 1 合成試料の組成・平均結晶径・アスペクト比平均 (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>: 0.010 mol/L)

条件	純水	水熱合成	再結晶	市之川産
輝安鉱収率 [%]	62.2	<b>87.3</b>	80.3	-
Sb [%]	35.5	12.7	19.3	-
平均結晶サイズ [μm]	6.3	<b>9.2</b>	4.1	-
平均アスペクト比	4.6	<b>7.0</b>	3.8	10.4

(2) Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 濃度が結晶成長に与える影響 (反応時間: 1 週間 降温時間: 4 時間)

図 7、表 2 に Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 濃度を 0.30 mol/L にした時に得られた合成試料の SEM 像や組成を示す。結果、一部の輝安鉱では大きく結晶成長したが、平均結晶サイズはそれほど大きな変化が見られなかった。一方、アスペクト比については高濃度ほど大きくなっていった。そこで、先行研究で得られた反応促進剤: NaOH<sup>4)</sup> または NaCl<sup>2)</sup> の合成試料と比較検討した (図 8、9)。NaOH の条件では高濃度ほどアスペクト比平均が極端に大きく、市之川産輝安鉱よりも高かった。しかし、市之川に NaOH の存在を示唆する鉱物がなく、天然環境で同様の反応が生じたとは考えにくい。また、NaCl の条件では、高濃度ほどアスペクト比平均が低下し、輝安鉱結晶の特定の結晶面の成長を阻害して市之川産輝安鉱から遠ざかっていた。アスペクト比のヒストグラムからも、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> の条件ではアスペクト比が小さな結晶が少ない分、大きなものの頻度が多くなっていった。市之川の産状を踏まえると、熱水が周囲の炭酸塩を溶かしながら高い塩濃度になったと推察される。



図 7 0.30 mol/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 試料の SEM 像

表 2 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 濃度が結晶成長に与える影響

条件	0.010 mol/L	0.30 mol/L
輝安鉱収率 [%]	87.3	78.0
平均結晶サイズ [μm]	9.2	8.4
平均アスペクト比	7.0	9.3

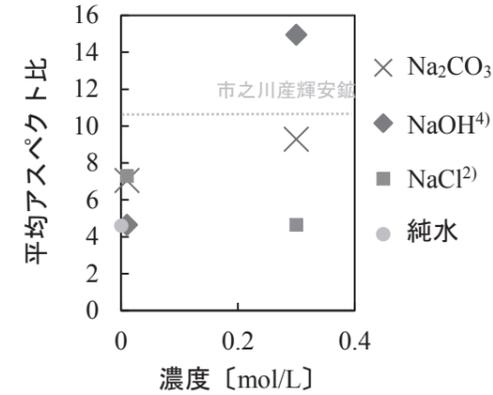


図 8 平均アスペクト比と塩濃度

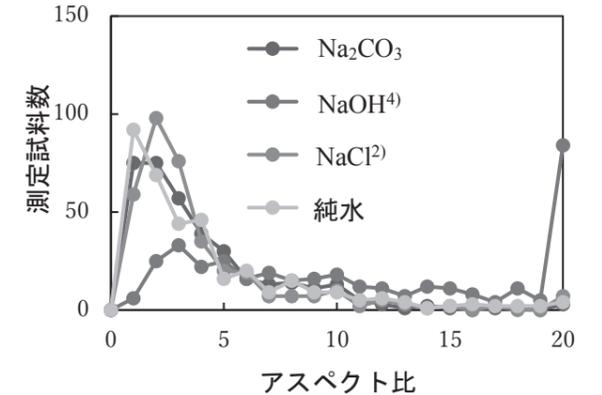


図 9 アスペクト比のヒストグラム(0.030 mol/L)

(3) 輝安鉱水熱合成における降温時間の影響 (反応時間: 1 週間 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 濃度: 0.010 mol/L)

降温時間を長くしたとき、平均結晶サイズがやや低下した一方、平均アスペクト比が小さくなった。通常は降温時間を長くするほど結晶成長が促進されると考えられるが、その逆の結果が得られた。

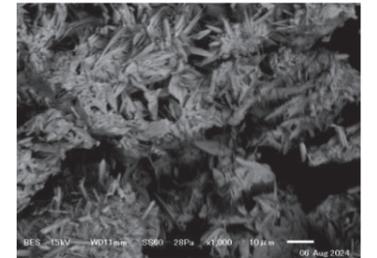


図 10 合成試料 SEM 像 (8 時間降温)

表 3 降温時間が結晶成長に与える影響

条件	4 時間	8 時間
平均結晶サイズ [μm]	7.04	4.40
平均アスペクト比	9.23	7.00

4. 結論と今後の課題

本研究では、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> を用いた再結晶と輝安鉱の水熱合成を行った。その結果、再結晶では一部の Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> が Sb に解離した。また、本反応系において、結晶サイズとアスペクト比の観点からは、水熱合成の実験条件は輝安鉱の結晶成長環境に適していると考えられる。また、低濃度な 0.010 mol/L の Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> でも輝安鉱が 87.3% 生成し、0.30 mol/L の高い濃度では市之川産輝安鉱のアスペクト比に近付いた。また、降温時間を 2 倍にすると平均結晶径はあまり変化しなかった一方、平均アスペクト比が小さくなるという意外な結果が得られた。以上から、再結晶より Sb と S の水熱合成が輝安鉱の成長を促進し、高濃度かつ降温時間が短いほど市之川産輝安鉱に近い結晶が得られるという仮説が浮かび上がった。

今後の課題としては、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> のさらなる高濃度の水熱合成、短い降温時間が輝安鉱の結晶にどのような影響を与えるのか明らかにしていきたい。

5. 謝辞

本研究を進めるにあたり、(国研) 物質・材料研究機構の松下能孝ユニット長 (もしくは博士) には、多大なる研究のご支援をいただきました。この場を借りて、厚く御礼申し上げます。

6. 参考文献

- 1) 西条市教育委員会 市之川公民館 (2021) “市之川鉱山 豆知識”。
- 2) 西村織羽ら(2023) NaCl を用いた Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> の水熱合成～市之川産輝安鉱の謎を探る～. 第 18 回高校化学グランドコンテスト。
- 3) 国富稔 (1961) 水熱反応による鉱物の合成 電気化学 29, 216-222.
- 4) 八木田陽香ら(2021) Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> の水熱合成～市之川産輝安鉱巨大化の要因”巨大空洞化説”の提案～. 第 18 回高校化学グランドコンテスト。

# 水酸化鉄(III)コロイド生成におけるガラス着色の研究

宮城県仙台第三高等学校 (自然科学部化学班)

○濱島 航宙・○渡邊 彬仁・菅原 佑介\*

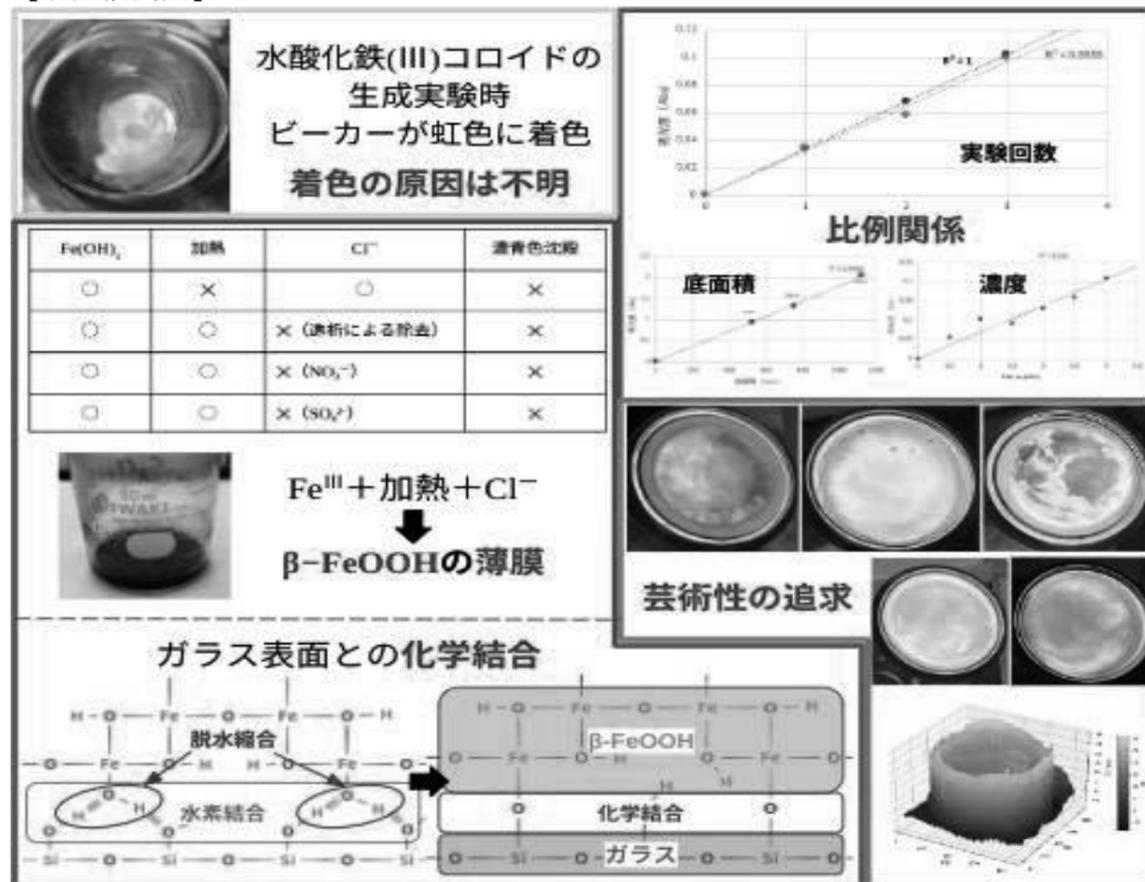
## 【研究概要】

水酸化鉄(III)コロイドの生成実験で使用したビーカーの底面は、薄膜干渉を伴う赤褐色に着色する。この現象は、実験経験者には知られているが、原因ははっきりと研究されていない。本研究では、①「ビーカー底面の着色原因となる付着物質の特定と形態」、②「ビーカー底面への付着量の把握」、③「芸術への可能性の追求」を目的とした。研究の結果、①ビーカー底面の着色は、酸化水酸化鉄  $\beta$ -FeOOH がガラス表面のシラノール基 Si-OH と水素結合の後に脱水縮合、化学吸着し、薄膜を形成するために起こること、②付着量は、実験回数、ビーカー底面の面積、塩化鉄(III)水溶液の濃度に比例すること、③スクリー管を着色することで多彩な美色を呈することを把握した。

## English abstract:

When doing an experiment to produce  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , the bottom of the beaker used was colored in yellow-brown with thin film interference. This phenomenon is well-known, but the cause has not been clearly studied. As a result of the research, the coloring on the bottom of the beaker is caused by  $\beta$ -FeOOH forming a thin film which is chemically adsorbed with Si-OH on the glass surface. Also, the amount of adhesion is proportional to the number of experiments, the area of the bottom of the beaker, and the concentration of the  $\text{FeCl}_3$  aq. Furthermore, a variety of beautiful colors could be obtained by coloring the screw tube.

## 【研究概要図】



## 1. 背景と目的

水酸化鉄(III)コロイドは、沸騰水 50 mL に 1.0 mol/L 塩化鉄(III)水溶液を 2.0 mL 滴下することで加水分解反応により反応式[1]が起こり、生成する。 $\text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{HCl} \dots \dots [1]$  この実験は、高校化学では定番実験として扱われており、実験後には使用したビーカーの底面が赤褐色に色付く(図1)。我々はこの現象に興味を持ち、文献等を調べたが、明確な情報は得られなかった。そこでまず手探りに 2.0 mol/L 塩酸、2.0 mol/L 水酸化ナトリウムを加えたところ着色部分は溶解し、溶液は黄褐色を示した(図2)。溶液の色から着色は  $\text{Fe}^{III}$  化合物であると考え、 $\text{Fe}^{III}$  の検出に用いられる  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  を加えたところ濃青色沈殿が確認された(図3)。このことより、ビーカー底面の着色は  $\text{Fe}^{III}$  化合物の付着であることは確認できた。

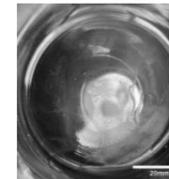


図1 ビーカー底面の着色

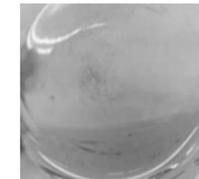


図2 塩酸に溶解した溶液



図3 濃青色沈殿

上記の結果より、さらに我々は  $\text{Fe}^{III}$  化合物がどのような物質なのか、どのくらいの量が付着しているのか疑問に持ち、①「ビーカー底面の着色原因となる付着物質の特定と形態」、②「ビーカー底面への付着量の把握」を目的とした。また、ガラスが色付く現象を応用し、③「芸術への可能性の追求」することも目的とした。

## 2. 方法

### 2.1 ビーカー底面の着色原因となる付着物質の特定と形態

#### 2.1(1)着色物質の特定

水酸化鉄(III)コロイドについて文献を調べたところ、水酸化鉄(III)コロイドは脱水縮合反応を繰り返し、ポリマー状の薄膜である酸化水酸化鉄  $\text{FeOOH}$  になると判明した<sup>1,2)</sup>。さらに調べると  $\text{FeOOH}$  には  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\sigma$ 、 $\gamma$  といった種類があり、塩化物イオン  $\text{Cl}^-$  存在下での加熱によって生じるのは  $\beta$ -FeOOH であることが把握できた<sup>3)</sup>。よって今回のビーカー底面の着色を引き起こしている  $\text{Fe}^{III}$  化合物は、 $\beta$ -FeOOH であると仮説を立てた。

$\beta$ -FeOOH が生成するためには水酸化鉄(III)コロイドの他に「加熱」と「塩化物イオン  $\text{Cl}^-$ 」の2つの条件が必要である。もし水酸化鉄(III)コロイドに「加熱」と「塩化物イオン  $\text{Cl}^-$ 」を欠いた条件で実験し、ビーカー底面の着色が起これなければ、ビーカー底面の着色を引き起こしている  $\text{Fe}^{III}$  化合物は  $\beta$ -FeOOH であると証明できる。そこで「加熱なし」、「塩化物イオン  $\text{Cl}^-$  なし」の条件で実験を行った。なお、各条件のビーカーを濃塩酸で溶解させ、 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  を用いて、濃青色沈殿の有無で  $\beta$ -FeOOH の付着の有無を評価した。

#### 2.1(1)①「加熱なし」条件でのビーカー底面の着色の有無

沸騰水 50 mL に 1.0 mol/L 塩化鉄(III)水溶液を 2.0 mL 滴下し、生成した水酸化鉄(III)コロイドをすぐに別のビーカーに移し、24時間常温に静置した。

#### 2.1(1)②「塩化物イオン $\text{Cl}^-$ なし」条件でのビーカー底面の着色の有無

- (i) 透析して塩化物イオンを取り除いた水酸化鉄(III)コロイド溶液 50 mL のみを加熱した。
- (ii) 沸騰水 50 mL に 1.0 mol/L 硝酸鉄(III)水溶液を加え、水酸化鉄(III)コロイドを生成させた。
- (iii) 沸騰水 50 mL に 1.0 mol/L 硫酸鉄(III)水溶液を加え、水酸化鉄(III)コロイドを生成させた。

実験	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	加熱	$\text{Cl}^-$	濃青色沈殿
2.1(1)①	○	×	○	×
2.1(1)②	○	○	×	×
			×	×
			×	×

表1 各条件における付着の有無

結果は表1のように、 $\beta$ -FeOOH の生成条件がそのままビーカー底面の着色の条件となっている。このことより、今回のビーカー底面の着色を引き起こしている  $\text{Fe}^{III}$  化合物は、 $\beta$ -FeOOH であると把握できた。

2.1(2) 走査型電子顕微鏡による着色部の観察

ビーカー底面の着色は、シャボン玉のような薄膜干渉が確認されたため、β-FeOOHが薄膜状に付着していると考えた。そこで走査型電子顕微鏡によって実験前の着色していないビーカー底面と実験後の着色したビーカー底面を観察し、比較した。

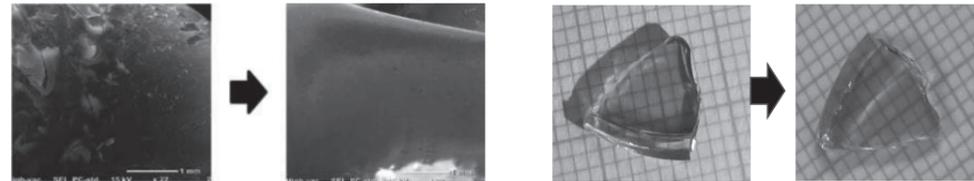


図4 着色前(左)と着色後(右)のビーカー底面 図5 観察前(左)と観察後(右)のビーカー底面

結果は図4のように、実験前の着色していないビーカー底面では多くの凹凸が確認されたが、実験後の着色したビーカー底面は滑らかになっていた。仮説の通りビーカー底面の着色は、β-FeOOHが薄膜状に付着することで引き起こされると考察した。また、電子顕微鏡では試料を真空状態(6.7×10<sup>-1</sup> Pa)で観察する。真空状態で薄膜が脱離する場合は物理吸着が示唆される<sup>4,5)</sup>が、今回は真空処理前後で薄膜の脱離は確認されなかったため(図5)、薄膜状のβ-FeOOHはビーカー底面のガラス表面と化学吸着(化学結合)していることが示唆された。

2.1(3) 付着形態の推定

ビーカー底面の着色は化学吸着(化学結合)であることが示唆された。そこでガラス以外の材質の容器でも実験を行い、着色するか確かめた。

素材	ガラス	プラスチック(PMP)	金属(銅)
着色の有無	○	×	×

表2 各材質における着色の有無「着色あり→○、着色なし→×

結果は表2のようになり、ガラス以外の容器では着色しなかった。このことからこの現象は、ガラス表面とβ-FeOOHとの間の反応によって発生するものだということが把握できた。調べると酸素-金属結合では塩基性溶液に反応し、次々に開裂反応が起こることを把握した<sup>6)</sup>。ガラス表面にはシラノール基 Si-OH が存在している。そのため付着の形態はβ-FeOOHとシラノール基 Si-OHの化学結合によるものであると考察した(図5)。

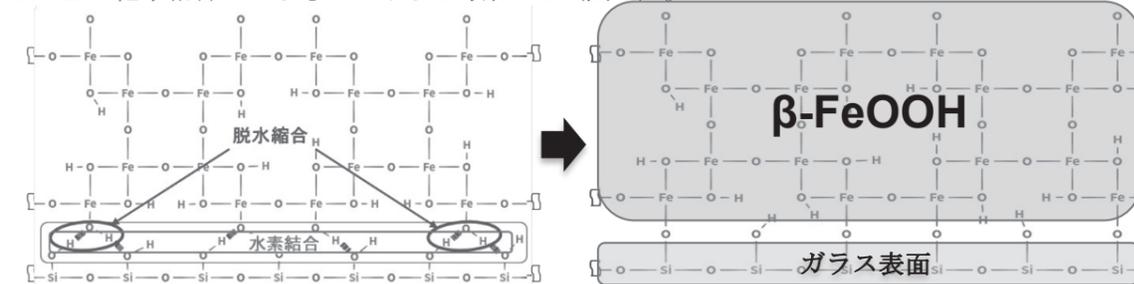


図5 β-FeOOHとガラス表面の化学結合

2.2 ビーカー底面への付着量の把握

付着量を定量的に把握するために吸光度を用いた。510.5 nmで塩化鉄(III)水溶液の検量線を作成した。

2.2(1) 実験回数におけるβ-FeOOHの付着量

新品・中古のビーカー各5個についてそれぞれ1~3回ずつ実験を行った。結果は図6のように新品・中古のビーカーに関わらず実験回数と付着量は比例関係を示した。このことからガラスの表面状態によらず、1回あたりの付着量が一定であることを把握した。

2.2(2) ビーカーの底面積の違いによるβ-FeOOHの付着量

底面積の違う50 mL、100 mL、200 mLのビーカーを用いて生成実験を行った。結果は図7のようにビーカー底面積比と吸光度比(付着量比)は1:1の比例関係を示した。このことから、付着量はビーカー底面積に依存することが判明した。

2.2(3) 塩化鉄(III)水溶液の濃度の違いによるβ-FeOOHの付着量

0.5 mol/Lから濃度を変化させた塩化鉄(III)水溶液を用いて実験を行った。結果は図8のように

使用した塩化鉄(III)水溶液の濃度と付着量は1:1の比例関係を示した。このことから、付着量は塩化鉄(III)水溶液の濃度にも依存することが判明した。

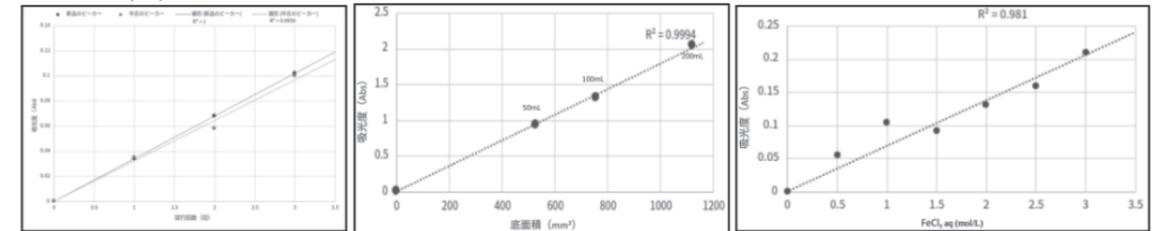


図6 実験回数と付着量比 図7 底面積比と付着量比 図8 FeCl<sub>3</sub>aq濃度比と付着量比

2.3 芸術への可能性の追求

当初はビーカーへの付着物、汚れと捉えていたが、実験を重ねるにつれてビーカー底面着色の持つ美しさに魅了されるようになった。スクリー管の底面に着色を施した(図9)。現在ではその時々に見せる神秘的な美しさに国宝である曜変天目茶碗を連想させられている。またビーカー底面の干渉色の変化<sup>7)</sup>から膜厚の様相をPythonを用いた機械学習で膜厚の変化を推定した(図10)。



図9 スクリー管に施した着色

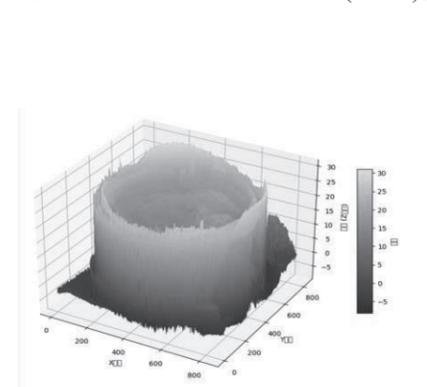


図10 Pythonによる膜厚の様相

3. 結論

水酸化鉄(III)コロイドの生成実験によって生じるビーカー底面の着色は、塩化物イオン存在下での加熱により、脱水縮合反応を繰り返し生成した酸化水酸化鉄 β-FeOOHの薄膜によって引き起こされていることを解明した。また生成したβ-FeOOHはガラス表面のシラノール基 Si-OHと水素結合を行った後、脱水縮合反応を起こし、化学結合していると考察した。付着量は、実験回数、ビーカーの底面積、使用する塩化鉄(III)水溶液の濃度と比例関係となることを把握した。ビーカー底面の着色に関して美術的価値の可能性をスクリー管を用いて表すことができ、膜厚の様相をPythonを用いた機械学習で膜厚の変化を表現した。

以上、上記3つにより目的①~③は達成できた。

4. 参考文献

- 1) C.M.Flynn,Jr,“Hydrolysis of inorganic iron(III) salts”Chem.Rev.,84 (1984) 31-41.
- 2) C.J.Brinker,W.S.George,“Sol-Gel Science:The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing”, cademic Press (1990).
- 3) 井上勝也,“鉄酸化物の種々相 一鉄酸化物と人工の酸化鉄一,日本金属学会会報.1983,22 (11),p 939-943.
- 4) 土橋正二,“ガラスの表面化学”53(vol.62, No691, 1954)
- 5) 土橋正二,“ガラスの表面処理”390(vol.32, No8, 1985)
- 6) 海野雅史,“シランカップリング剤のメカニズムと将来展開,J. Jpn. Soc. Colour Mater., 88[5], 143-147 (2015)
- 7) 日立 分光光度計基礎講座 第五回 比色分析について

### 疑似濃淡電池の反応機構の解明

静岡県立清水東高等学校（自然科学部化学班）

○大迫悠暉・○中村優心・京田慎一\*・押尾純也\*・近藤満\*

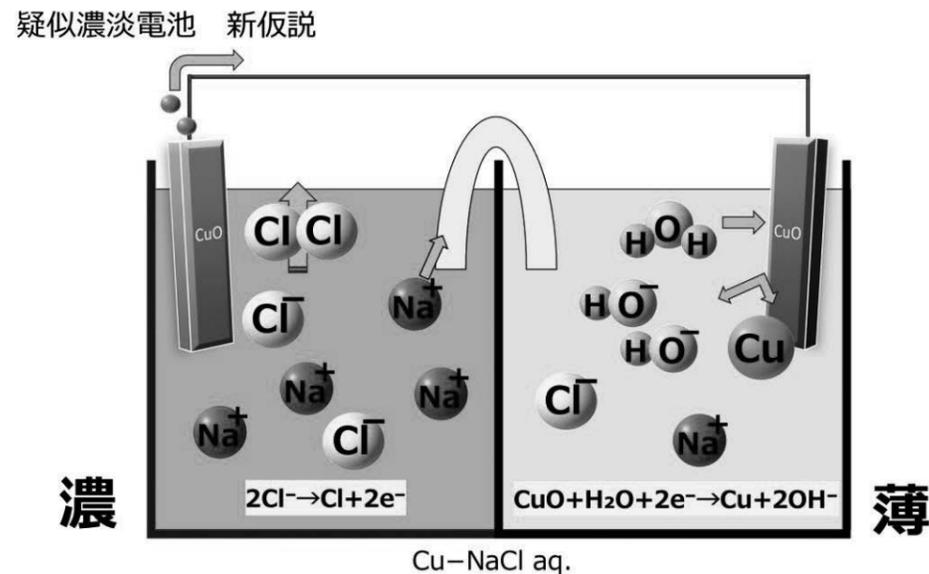
#### 【研究概要】

濃淡電池とは、異なる濃度の電解質水溶液に、電解質の陽イオン種と同じ金属を両電極に用いて起電力を得る電池である。一方、本校で研究してきた、電解質の陽イオン種とは異なる金属を電極に用いる疑似濃淡電池では、濃淡電池とは逆の起電力が発生する。本研究では、疑似濃淡電池の反応機構の解明を目的とし正極で電子を受け取れる可能性のある塩橋や電極に着目して、主に正極における反応の検証実験を進めた。電池の作成や比較実験を繰り返した結果、金属電極の酸化被膜の有無が起電力を変化させる傾向があることを見出した。

#### English abstract:

Concentration Cell uses two electrolyte aqueous solutions which concentrations are different and the same metal of electrolyte's cation as an electrode to get electro motive force (EMF). Unlike Concentration Cell, Pseudo Concentration Cell uses metal electrodes which are different from electrolyte's cation to get EMF, which moves in on opposite direction to Concentration Cell's. In this study, we tried to reveal the mechanism of Pseudo Cell, and focused our experiment on the reaction of positive poles on salt bridges and electrode which have capabilities to receive electron. Having made cells and repeated comparative experiments over and over, we found the tendency of EMF depends on whether there is an oxide film on the electrode. According to these results, there may be a relation between EMF and oxide film.

#### 【研究概要図】



#### 1. 背景と目的

濃淡電池とは、濃度の異なる2つの溶液と溶質の陽イオンと同じ金属電極を両電極に用いることで、2つの溶液の濃度差を解消しようとする働きを利用して起電力を得る電池のことである(図1)。先行研究において、この濃淡電池の電極を溶質の陽イオンとは異なる金属に置き換えたところ、濃淡電池とは逆の起電力を示す疑似的な濃淡電池（以降 疑似濃淡電池と称する）になるということが見出された。また、先行研究で様々な検証が行われており、以下のようなことが研究成果として発表されている。I 負極（濃度の濃い溶液側）では単体の塩素が発生している、II 反応後の正極（濃度の薄い溶液側）溶液は塩基性となる、III 反応中は陽イオンが塩橋を移動している、IV 正極において電解質は反応に関与していない<sup>1)</sup>。これらの結果より、(図2)に示す反応機構が提案された。私たちは疑似濃淡電池の反応機構のさらなる解明を目的として本研究を行なった。

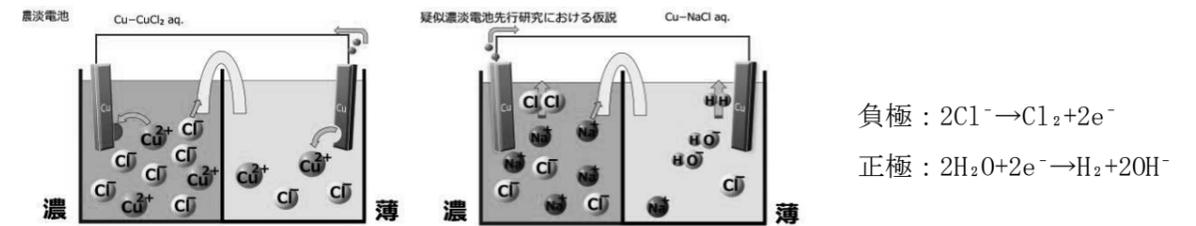


図1 濃淡電池の反応機構

図2 先行研究における疑似濃淡電池の反応機構の仮説

#### 2. 方法

**基本条件** 負極が1.0mol/L,正極が0.010mol/Lの電解質水溶液を塩橋でつないで疑似濃淡電池を作成した。電解質にはNaClを用いた。両電池とも銅電極を使用し、塩橋はKClと寒天を用いて作成した。



画像1 実験の様子

**計測方法** データロガー（MCR-4V ティアンドデイ社製）を使用し、起電力を1秒ごと3分間測定した。なお、記録値は起電力が安定する最後の1分間の平均値とした。

**確認実験①** 基本条件と同様の疑似濃淡電池を作成し、水素測定器（LUNACAT 社製）と溶存水素濃度判定試薬（MiZ 社製）を用いて先行研究<sup>1)</sup>で予想されている正極側での水素の検出を試みた。結果：水素濃度測定器、溶存水素濃度測定器ともに反応がなく、水素の検出をすることはできなかった。

考察：確認実験①の結果より、疑似濃淡電池において水素の発生が確認できなかったため、先行研究で予想されていた反応とは異なる反応が起きているのではないかと考え、正極において電子を受け取れる可能性のある要因を検証していくことにした。

**実験①** 塩橋が反応に関与していない事を確かめるため、基本条件のうち、塩橋を素焼きの容器に置き変えても起電力を得られるか確認した。

**実験②** 電極と反応の関係を調べるため、基本条件のうち、銅電極をイオン化傾向の小さく酸化被膜のできにくいAu電極に置き変えて起電力を測定した。

### 3. 結果と考察

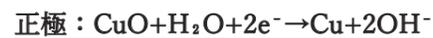
**実験①** 結果・考察：素焼きを用いた疑似濃淡電池は塩橋を用いた疑似濃淡電池の起電力とほとんど差が見られなかった。このことから、塩橋は反応に関与していないと考えた。

**実験②** 結果・考察：イオン化傾向が小さく、表面に酸化被膜が形成されにくい際に、起電力が大きく低下することから、正極において電極表面の酸化被膜が反応に関与している可能性が考えられた。そこで、電極と反応の関係性をより詳しく調べるために、実験③を行うことにした。

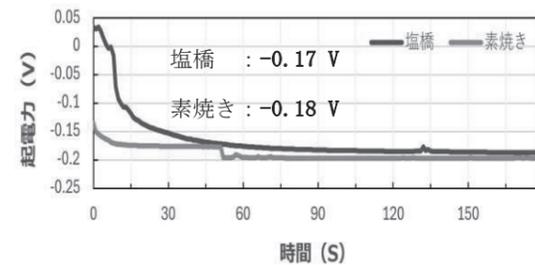
**実験③** 酸化被膜と反応の関係性を調べるため、基本条件と同じ条件で作成した電池のうち、電極の表面の状態のみを変化させた電池を用いて起電力を測定した。実験は、両極とも自然に生成された酸化被膜、両極ともバーナーで表面を炙って生成した酸化被膜、両極とも酸化被膜なしの3つの状態で行なった。

結果：両極に酸化被膜を有している状態の電池の方が大きな起電力を示し、両極とも酸化被膜なしの状態の電池の方が小さな起電力を示した。この結果から、酸化被膜が反応に関与していることが示唆された。

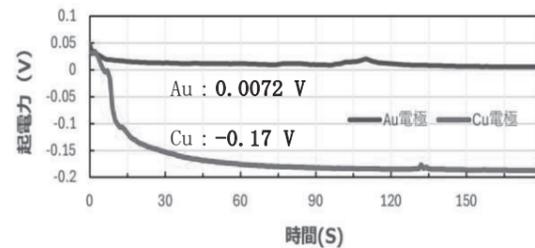
考察：実験①～③の結果より、私たちは銅電極を用いた場合の正極に置ける反応式を考えた(図3)。



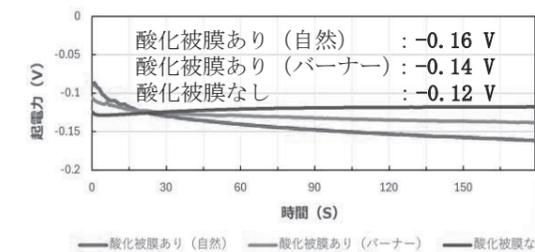
従来の濃淡電池では正極で金属板から金属イオンの溶出が起こる。これに対して、酸化被膜が正極として反応している場合には金属イオンの溶出が起こらず、また水素も発生しないことから、これまでの実験結果を矛盾なく説明することができる。また、標準電極電位から考えた場合でも、負極において塩化物イオンが単体になる際の標準電極電位は-1.3583 V、正極において酸化銅が還元される際の標準電極電位は-0.29 Vであり仮説に矛盾しない。この新たな反応機構を検証するために、比較的溶出しやすく、かつイオンの検出が容易な鉄を電極に用いた実験を行った。まず、銅電極を用いた研究実験①～②と同様の実験を、鉄電極を用いて行ったところ、正極における反応について、銅電極を用いた時と同様の結果が見られた。そのため、銅電極と鉄電極では類似の反応が起きていると考え、実験を続けることにした。酸化被膜が電子を受け取っているならば、正極では鉄イオンが溶け出す反応が阻害されているはずである。鉄イオンの溶出の有



グラフ 1 実験①の結果



グラフ 2 実験②の結果



グラフ 3 実験③の結果

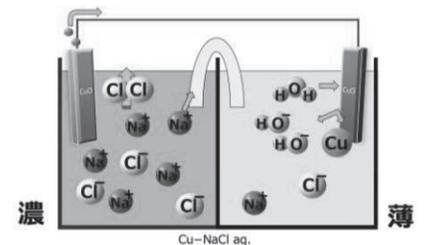


図3 疑似濃淡電池の反応の新仮説

無を確認するために実験④を行なった。

**実験④** 鉄イオンの溶出の有無を確認するために、鉄電極を用いた疑似濃淡電池にフェロナントロリン、あるいはチオシアン酸ナトリウムを加え、呈色を調べた。なお、フェロナントロリンは鉄(II)

イオンと反応しフェロインという錯体を生成し、濃赤色の呈色を示し、チオシアン酸ナトリウムは、鉄(III)イオンと反応して赤色の錯体を生成する。対照実験として、反応前後の様子、同時

間放置した電池における正極の電解質の呈色と比較した。結果・考察：反応後ではフェロナントロリンとチオシアン酸ナトリウムともに正極でのみ呈色が見られなかった。つまり、鉄は水溶液中に鉄(II)イオン、鉄(III)イオンとして溶け出していないと考えられ、新仮説に矛盾しない結果となった。

**実験⑤** この反応が正しければ、疑似濃淡電池は電極に水中において腐食しにくい金属、電解質にNaClを用いた場合、電極を消費せず、海水と淡水も電解質として使用することのできる環境に配慮した電池となる可能性がある。そこで、疑似濃淡電池を直列に繋げる電池ユニットを作成し、エネルギー利用の可否について実験を行なった。

結果・考察：電池ユニットを用いて、10個の電池を直列につないだところ約1.5～2.0 Vの起電力と約60～90 μAの電流が得られ、メロディーチップを鳴らすことができた。このことから、疑似濃淡電池には、応用の可能性が十分あると考えられる。

### 4. 結論

疑似濃淡電池の反応に塩橋、電解質は関与せず、酸化被膜が正極において電子を受け取っている可能性が示唆された。この反応が正しければ、電極は溶け出さないことになり、淡水と塩水からも起電力を得ることができる環境に配慮した電池として災害時等での活用が期待できる。

### 5. 展望

疑似濃淡電池の電流量を測定することと、反応に関わっているとされている物質の物質量の増減を、酸化還元的滴定法を用いて調べることで反応機構のさらなる検証を行う。また、災害時等を想定した備蓄電池としての開発研究を行いたい。

### 6. 参考文献

- 1) 疑似濃淡電池の起電力とその利用について <https://gakusyu.shizuoka-c.ed.jp/science/sonota/ronnbunshu/R4/223082.pdf> (2023年8月15日アクセス)
- 2) 電気化学会編、電気化学便覧 第5版、丸善出版、2000、3.1.1項



画像 2 実験④結果

## ウグイスの粉を使ったフラーレン水分散液の調製

奈良県立西和清陵高等学校（チーム理科探求）

○吉田将宣・○水間友信・杉岡美音・三村遙香・

永井亜寿華・田中温琉・早川純平\*

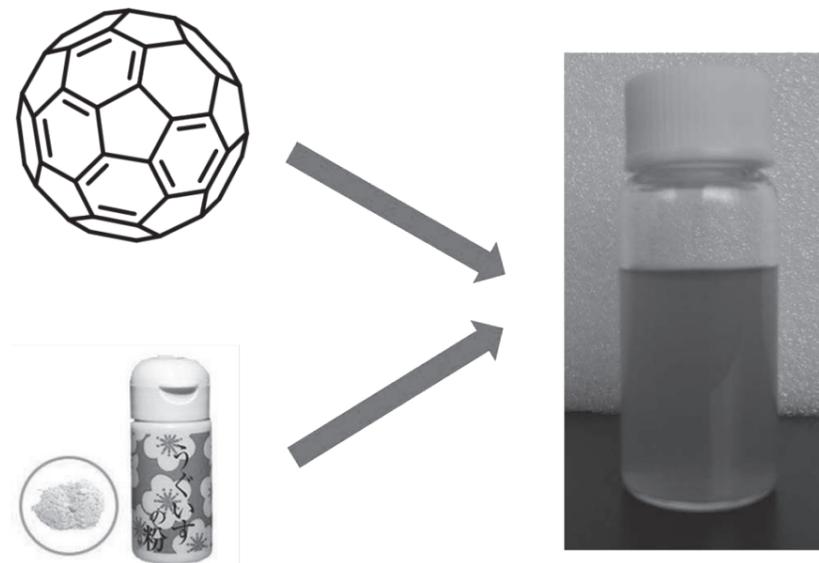
## 【研究概要】

江戸時代から化粧品として活用されてきたウグイスの糞“ウグイスの粉”を使ってフラーレン C<sub>60</sub> の水分散に成功した。本手法は特別な装置も必要とせず、乳鉢を活用した物理粉碎のみでフラーレン C<sub>60</sub> の水分散液が簡便に調製できる。また、我々が調製したフラーレン C<sub>60</sub> 水分散液からフラーレン C<sub>60</sub> を抽出することで、フラーレンの質量パーセント濃度を見積もると約 0.20%~0.47% であることが判った。この結果は、我々が作成したウグイスの粉を活用したフラーレン C<sub>60</sub> の水分散液は通常のフラーレン C<sub>60</sub> 入りの化粧品に比べて極めて高濃度のフラーレン C<sub>60</sub> の水分散液であることを示唆している。

## English abstract:

We have succeeded in dispersing fullerene C<sub>60</sub> in water using "Japanese bush warbler droppings," which have been used as a cosmetic since the *Edo period*. This method does not require any special equipment, and the water dispersion of fullerene C<sub>60</sub> can be easily prepared only by physical grinding using a mortar. By extracting fullerene C<sub>60</sub> from the prepared aqueous dispersion, the mass percent concentration of fullerenes was estimated to be about 0.20%~0.47%. This result suggests that the aqueous dispersion of fullerene C<sub>60</sub> prepared by utilizing the powder of Japanese bush warbler was an extremely high concentration of fullerene C<sub>60</sub> compared to ordinary cosmetics containing fullerene C<sub>60</sub>.

## 【研究概要図】

図 1. フラーレン C<sub>60</sub> の水分散化の研究

## 1. 背景と目的

## ①フラーレンの水分散化について

炭素の同素体であるフラーレンはサッカーボール型の構造を有し、その興味深い構造および電気的特性から盛んに研究され、医薬品、化粧品をはじめとする種々の分野での活用が強く期待されている。特に、フラーレン入りの化粧品はその抗酸化作用から高級化粧品として知られている。しかし、フラーレンの溶媒への溶解性は極めて悪く、特に、水にはほとんど溶解しないことが、医薬品や化粧品等へ用いる際の阻害要因になっている。

このような背景から、フラーレンの水溶化もしくは分散化は非常に重要な研究課題として認識されており、種々のアプローチから研究されている（図 1）。例えば、水溶性の置換基を表面に導入する方法<sup>1</sup>や、シクロデキストリン（CD）等の可溶化剤により包摂する方法<sup>2,4</sup>などがこれまで知られている。これらの方法は、化学修飾によりフラーレンの芳香族性が失われてしまうこと、包摂に高価な試薬を用いること、および複雑な実験操作が必要なことが欠点である。最近では、フラーレンを物理粉碎し、界面活性剤（ラウリル硫酸ナトリウム）を添加することで、少量のフラーレンを簡便に水に分散させることが出来ることが明らかにされた<sup>5</sup>。この方法では、フラーレンの水への溶解度が低く、 $2.46 \times 10^{-4} \text{ M}$  しか水にフラーレンが溶解しないことが報告されている。この論文では、界面活性剤を用いなくても、少量のフラーレンを水に分散化できることも併せて報告されたが、超音波照射が必須である。

## ②ウグイスの粉について

“ウグイスの粉”と呼ばれるウグイスの糞は、尿素、グアニン、プロテアーゼなどの多くの酵素を含むタンパク質であることが知られており、江戸時代から美白のための洗い粉として用いられてきた。現在では、東京都内で政府の承認を受けたウグイスの糞を販売しているのは、創業 200 年の老舗化粧品店である浅草の百助化粧品店のみである。

また、奈良県に残る数少ない墨職人の中ではウグイスの糞は手についた墨の汚れを効果的に落とすのに有効であると伝承されてきた歴史がある。墨は、有機物が不完全燃焼を起こして生じる炭素の微粒子である煤と膠から作られている奈良県の伝統工芸品である。

このような背景から、ウグイスの糞は炭素の微粒子である煤と相互作用する可能性があると考えた我々は、ウグイスの糞をフラーレン C<sub>60</sub> の水分散に活用できると予想した。さらに、ウグイスの糞とフラーレン C<sub>60</sub> が両方含まれる水分散液は化粧品として極めて有用であると考え、実際にフラーレン C<sub>60</sub> とウグイスの糞からの調製を試みた。

### 2.3 方法、結果、考察

まずは、フラレン C<sub>60</sub> を炭素材料に用いて、実験室におけるウグイスの糞によるフラレン C<sub>60</sub> の水分散化法を確立することにした。条件を種々検討した結果、図 2 に示す方法でフラレン C<sub>60</sub> の水分散液が得られることが判った。まず、美容文化社のウグイスの糞(50 mg)を乳鉢に入れ、水 2 mL を加えたのち乳鉢を使って 5 分間すり潰す。続いて、乳鉢にフラレン 50 mg を添加しさらに 5 分間攪拌した後、水 20 mL を加え濾過する。濾過すると茶色い水分散液が得られた。

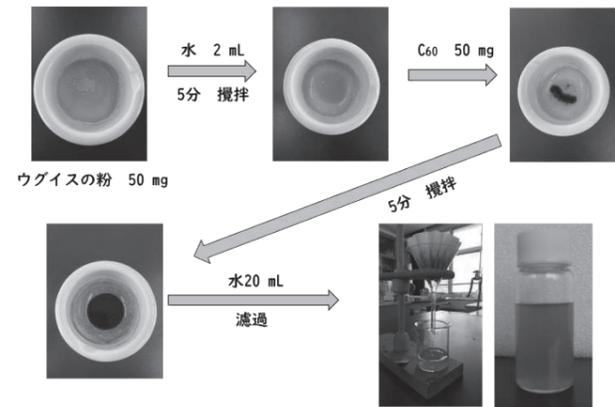


図 2. 実験方法

一方で、ウグイスの糞のみ加えフラレン C<sub>60</sub> を添加しない場合は無色透明の溶液が得られた。この結果はウグイスの糞が水分散したフラレン C<sub>60</sub> と相互作用をしている可能性を示唆する。

また、この茶色い水分散液にフラレンをよく溶かす溶媒であるトルエン(図 3)を加えると、フラレン C<sub>60</sub> 由来の紫色が確認できるため、本手法により、ウグイスの糞を用いると、水分散の難しいフラレン C<sub>60</sub> の水分散化を達成できることが判る。

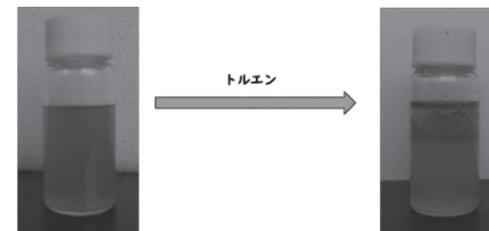
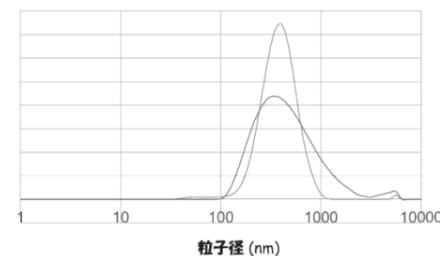


図 3. トルエンの添加による C<sub>60</sub> の確認

続いて、調製したフラレン C<sub>60</sub> 水分散液の粒子径を測定するため、動的光散乱法 (DLS) による測定をした。

まずは、ウグイスの糞のみの DLS 測定を行ったところ、粒子径は約 100 nm~1000 nm であることがわかり、ウグイスの糞の水分散液はコロイド状態の粒子であることが示唆された(図 4、青線)。



青線：ウグイスの粉の粒度分布  
赤線：フラレン+ウグイスの粉の粒度分布

図 4. DLS 測定の結果

一方、フラレン C<sub>60</sub> とウグイスの糞が両方添加された水分散液の DLS 測定を実施すると、1000 nm 以上の領域にも粒子が存在しており、ウグイスの糞のみの粒度分布から変化することから、水分散したフラレン C<sub>60</sub> とウグイスの粉の相互作用による粒度分布の変化が示唆される(図 4、赤線)。

さらに、調製したフラレン C<sub>60</sub> 水分散液のコロイドの安定性を示すゼータ電位および導電率を測定した。フラレン C<sub>60</sub> 水分散液のゼータ電位は $-13.8 \pm 0.55$  mV であり、導電率は $0.351 \pm 0.005$  mS/cm であった。一方で、フラレン C<sub>60</sub> を加えず、ウグイスの糞のみを加えた分散液のゼータ電位は $-17.8 \pm 1.17$  mV であり、導電率は $0.312 \pm 0.004$  mS/cm であった。この結果からフラ-

レン C<sub>60</sub> の有無によりゼータ電位、導電率ともに多少違いが見られることが判った。

続いて、フラレン C<sub>60</sub> 水分散液の濃度を見積もるために、濾液に水分散しているフラレン C<sub>60</sub> および濾紙に残っている水分散していないフラレン C<sub>60</sub> の質量を求めた。まず、濾液および濾紙に残ったフラレン C<sub>60</sub> に対して、十分な量のトルエンを加え超音波処理した。その後、分液漏斗に入れ、水溶性の成分を除去し、トルエンを蒸発させたのちそれぞれフラレンの質量を測定した。本実験は 3 回行った。また、フラレンを加えずウグイスの粉と水の混合物をろ過し、トルエンで抽出したところ何も回収されなかった。これらの実験の結果、求められたフラレン C<sub>60</sub> の収率を表 1 に示す。濾液に含まれているフラレン C<sub>60</sub> の収率から、水分散しているフラレン C<sub>60</sub> は 8%~19% であることが判る。この結果を、質量パーセント濃度に変換すると本実験で水 2 mL を用いたとして、本手法で調製したフラレン C<sub>60</sub> 水分散液は 0.20%~0.47% の質量パーセント濃度になる。また、本水分散液をモル濃度で表すと $2.78 \times 10^{-2}$  M~ $6.60 \times 10^{-2}$  M となり、本手法で得られるフラレン C<sub>60</sub> 水分散液は極めて高濃度のフラレン水分散液であることが示唆される。

	サンプル1	サンプル2	サンプル3
濾液	19%	8%	15%
濾紙	73%	91%	90%

表 1. フラレン C<sub>60</sub> 濃度の見積もり

一般に、フラレン C<sub>60</sub> 入りの化粧品は 0.003% 程度の質量パーセント濃度でもしわ取りの効果があるといわれており<sup>6</sup>、本手法で調製される高濃度フラレン C<sub>60</sub> の水分散液は化粧品としての応用が視野に入ると予想される。

### 4. 結論

江戸時代から化粧品として活用されてきたウグイスの糞“ウグイスの粉”を使ってフラレン C<sub>60</sub> の水分散に成功した。本手法は特別な装置も必要とせず、乳鉢を活用した物理粉碎のみでフラレン C<sub>60</sub> の水分散液が簡単に調製できる。また、我々が調製したフラレン C<sub>60</sub> 水分散液からフラレン C<sub>60</sub> を抽出することで、フラレン C<sub>60</sub> の質量パーセント濃度を見積もると約 0.2%~0.47% であることが判った。モル濃度に変換すると $2.78 \times 10^{-2}$  M~ $6.60 \times 10^{-2}$  M である。この結果は、我々が作成したウグイスの粉を活用したフラレン C<sub>60</sub> の水分散液は通常のフラレン C<sub>60</sub> 入りの化粧品に比べて極めて高濃度のフラレン C<sub>60</sub> の水分散液であることを示唆しており、将来化粧品への応用が期待できる。

### 5. 参考文献

- (1)有機分散系の分散・凝集技術「水酸化フラレンの合成と応用(第4篇、第5章)」、小久保研、シーエムシー出版(2013)
- (2) Anderson, K. Nilsson, M. Sundahl, G. Westman, O. Wennerstrom, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1992**, 604.
- (3) K. Komatsu, K. Fujiwara, Y. Murata, T. Braun, *J. Chem. Soc., PerkinTrans. 1*, **1999**, 2963.
- (4) A. Ikeda, T. Hatano, M. Kawaguchi, H. Suenaga, S. Shinkai, *Chem. Commun.*, **1999**, 1403.
- (5) S. Deguchi, S. Mukai, H. Sakaguchi, Y. Nonomura, *Sci.Rep.* **3**, **2013**, 2094.
- (6) M. Itoh, *Fragrance Journal* **2011**, 39, 72.

## 二酸化炭素吸収ボール MBR の開発

長野県飯山高等学校

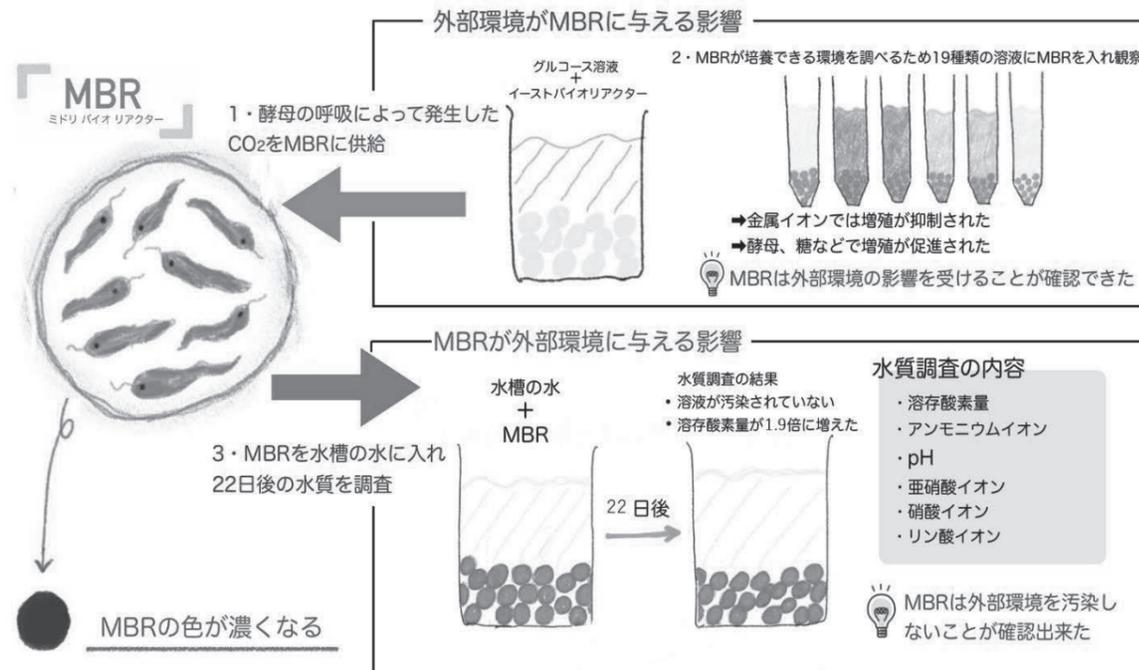
○大塚結愛・○高藤陽菜果・○藤澤佳美・中村英\*

### 【研究概要】

ミドリムシなどの微細藻類をアルギン酸カルシウムのビーズの中に閉じ込め、光合成によって二酸化炭素を吸収するミドリバイオリアクター（MBR）を開発した。驚くべきことに MBR は二酸化炭素の供給、またはグルコースなどの糖や酵母との培養によって緑が濃くなった。薄層クロマトグラフィーでクロロフィル a と b が検出されたことから、増えた緑の正体は、緑藻などの微細藻類であると特定した。また、MBR を水にいれると、溶存酸素量が増加し、水質調査により外部環境を汚染しないことも確かめた。本研究で開発した MBR では、微細藻類が簡単に増殖し、外部に漏れ出すことなく光合成することから、二酸化炭素吸収ボールとして水中などでの利用が期待できる。

English abstract: We invented the Green Bioreactor (MBR), beads of euglena and other microalgae immobilized in calcium alginate that absorbs carbon dioxide. Surprisingly, when the MBRs were supplied with carbon dioxide or cultured with yeast or sugars such as glucose, they became greener. Chromatography revealed this green color to be that of microalgae such as green algae, since chlorophyll a and b were detected. Also, when we put MBRs in our tanks, they increased the amount of dissolved oxygen without polluting the environment. From these experiments, MBRs we developed are expected to be used in water as carbon dioxide absorption balls because they photosynthesize without externalizing the microalgae inside.

### 【研究概要図】



### 1. 背景と目的

地球温暖化問題を緩和するため、光合成により二酸化炭素を吸収するミドリムシなどの微細藻類を活用したいと考えた。これらの生物は再生可能エネルギーとして注目されており、培養や抽出法の研究が進められている<sup>1)</sup>。私たちは、外部環境への汚染を防ぐ効果や生物を守る効果があると考え、微細藻類をアルギン酸カルシウムのビーズの中に閉じ込めた緑色のバイオリアクター、ミドリバイオリアクター(以下、MBR)を開発しようと考えた。微細藻類をアルギン酸カルシウムに固定化したバイオリアクターは作り方や性質に関する先行研究がほとんどない。本研究では二酸化炭素を吸収できる MBR をつくるために、MBR の CO<sub>2</sub> 吸収能力や酸素発生量を測定し、光合成能力を評価するとともに、水質調査によって MBR が環境や生物へ与える影響も調べた。

### 2. 方法

1g アルギン酸ナトリウムと 100 mL ミドリムシ (和香から購入) を混合し、1%塩化カルシウム水溶液に滴下してアルギン酸カルシウムにミドリムシなどの微細藻類 (以下、ミドリ) を固定化した緑色のバイオリアクター-MBR を作成した (図 1)。固定化された生物は顕微鏡で確認した。

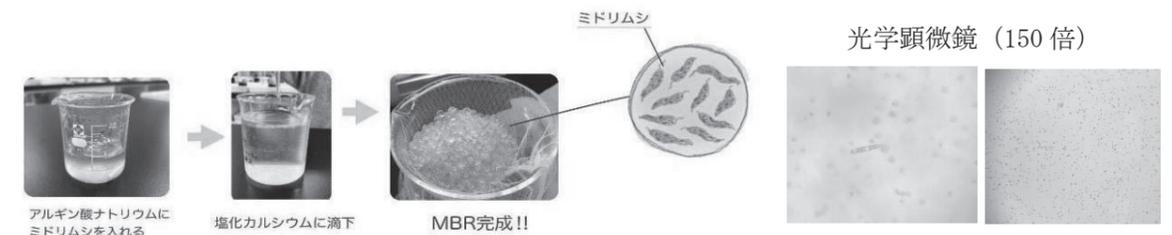


図 1 MBR の作り方

### <実験 1> MBR への CO<sub>2</sub> 供給実験 ~ MBR は CO<sub>2</sub> を吸収できるか? ~

MBR が光合成をしてミドリが増殖するか調べるため、酵母 BR (酵母を固定化したバイオリアクター) と 10%グルコースを入れた三角フラスコから、CO<sub>2</sub> を MBR へ供給した。数日ごとに 10%グルコースを入れ替え継続的に CO<sub>2</sub> が発生するようにした。対照実験として酵母 BR を入れない条件 (Air) を用意した (図 2)。



図 2 酵母 BR から CO<sub>2</sub> 供給

### <実験 2> MBR と生物の関係 ~ 酵母は MBR を増殖するか? ~

酵母またはミドリムシを MBR と一緒に培養する実験を行った。

### <実験 3> 薄層クロマトグラフィーによる光合成色素検出 ~ 増殖したミドリの正体は何? ~

緑色が濃くなった MBR を乾燥させ、0.5 g をすりつぶして薄層クロマトグラフィーを行い、ミドリに含まれる光合成色素の種類から MBR 内で増えたミドリの正体を絞り込んだ。TLC シート、展開液 (メタノール : アセトン = 3 : 1)、抽出液 (石油エーテル : アセトン = 7 : 3) を使用した。光合成色素の種類は色と R<sub>f</sub> 値から判断した。

### <実験 4> MBR の培養特性について ~ 増殖を促進する物質はあるか? ~

MBR が利用できる環境や増殖できる条件を調べるため、先行研究<sup>2)</sup>も参考にして、19 種類の水溶液 (10 mM) で MBR を培養した (図 3-①)。MBR の濃さを目視で判断した。水で培養した MBR と同程度の緑色を基準とし、それよりも緑色が濃ければ促進、緑色が消えたものを抑制と判断した。対照実験としてミドリムシを培養した (図 3-②)。ミドリムシ原液 9 mL に対して 100 mM 溶液を 1 mL 混合、終濃度 10 mM で培養し、7 日後に吸光度を測定した。

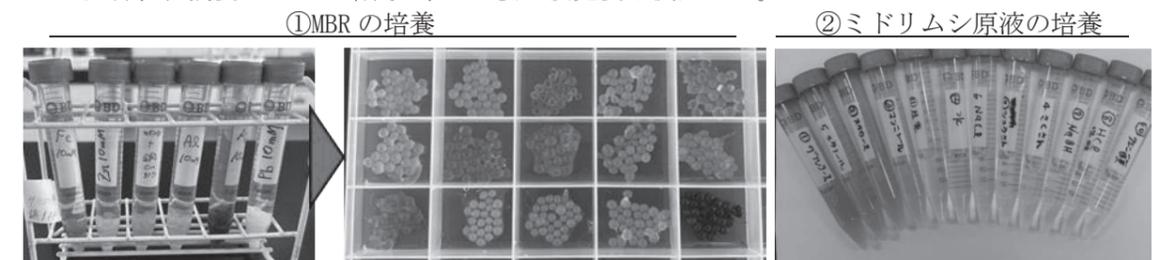


図 3 MBR の培養実験

<実験5> 水質調査 ～MBRが環境に与える影響は?～

MBRに水質浄化効果があるか調べるため、①MBR150 mL +水 350 mL、②BR150 mL +水 350 mL (BR:何も固定化していないアルギン酸カルシウム)、③ミドリムシ原液 150 mL +水 350 mL、④コントロール (水 500 mL) を常温で静置した(図4)。水はメダカを飼育していた水槽の水を使用した。22日後に川の水調査セットTZ-RW-3(COD、アンモニウム態窒素、亜硝酸態窒素、硝酸態窒素、リン酸態リン)で各物質の濃度を調べた。アンモニウムイオン濃度はデジタルパックテストDPM2-NH4(共立化学研究所)、溶存酸素量(DO)は溶存酸素計PDO-519(FUSO)を用いて測定した。



図4 22日後の水の様子 写真は50 mL ビーカーに移して撮影

<実験6> MBRが酵母に与える影響 ～MBRが生物に与える影響は?～

MBRが生物に与える影響を調べるため、MBRと一緒に酵母を培養し、その酵母を40℃、10%グルコースでアルコール発酵させ、二酸化炭素の発生量から酵母の生存の有無を確認した。

3. 結果と考察

<実験1> MBRへCO2を供給する実験 ～CO2でミドリが増殖した～

二酸化炭素CO2を吹き込んだMBRでは緑が濃くなった(図5)。MBRはCO2を吸収してミドリを増殖させることができることが明らかとなった。固定化したミドリが光合成を行い増殖したと考えられる。

<実験2> MBRと生物の関係 ～酵母はMBRを増殖させる～

酵母と培養したMBRは緑が濃くなった(図6)。酵母から発生するCO2によってMBRの増殖が促進されたと考えられる。ミドリムシには増殖促進効果がなかったのは外部のミドリムシの光合成で二酸化炭素が減少したためと考えられる。

<実験3> 薄層クロマトグラフィー ～MBRからクロロフィルaとbが検出された～

光合成色素のクロロフィルaとbが検出された(図7)。よって、MBRで増殖したミドリの正体は、ミドリムシや緑藻類などの微細藻類である。クロマトグラフィーに十分量のクロロフィルがMBRに蓄積していたことから、MBRからは任意の有用物質が抽出できるかもしれない。

<実験4> MBRの培養特性について～溶液によってMBRの緑の濃さが変化した～

炭素源としての糖(グルコース、スクロース)、資化性がないと思われたマンニトール、エタノール、酢酸と窒素源として与えたアンモニアにMBRの増殖を促進する効果があり、金属イオンは増殖を抑制した(図8)。MBRは外部の溶液の成分を吸収できることが明らかとなった。

<実験5> 水質調査 ～MBRから酸素が発生し、外部環境を汚染しない～

MBRの入った水の溶存酸素量(DO)は15.0 mg/Lであり水8.0 mg/Lの1.9倍になりMBRから酸素が発生していることが明らかとなった(図9-①)。一方、ミドリムシ原液が入った水については、DOは高いが汚染されていた(図9-③)。MBRには水質浄化効果があると考えられる。

<実験6> MBRが酵母に与える影響 ～MBRは酵母の生存率を高めるかもしれない～

MBRを酵母と培養した場合でもDOは上昇した。アルコール発酵の気体発生量はMBRで培養した酵母の方が多かった(図10)。よってMBRによって酵母の生存率が上がるかもしれない。

二酸化炭素供給実験

CO2 Air

生物とMBRの共培養

水 ミドリムシ 酵母

光合成色素	色	Rf値
フェオフィチン	灰	0.61
クロロフィルa	緑	0.525
クロロフィルb	黄緑	0.455
ピオラキサンチン	黄	0.246
ネオキサンチン	黄	0.126

図5 CO2を供給したMBR

図6 生物と一緒に培養したMBR

図7 薄層クロマトグラフィー

化学物質	グルコース	スクロース	エタノール	マンニトール	水	NaCl
MBRへの影響	促進	促進	促進	促進	-	-
①MBR						
②ミドリムシ						
吸光度(mg/L)	7.1	6.5	4.0	3.9	0.30	0.40
尿素	促進	-	抑制	抑制	抑制	促進
酢酸	促進	-	抑制	抑制	抑制	促進
クエン酸	-	-	抑制	抑制	抑制	促進
シュウ酸	-	-	抑制	抑制	抑制	促進
HCl	-	-	抑制	抑制	抑制	促進
NaOH	-	-	抑制	抑制	抑制	促進
Yeast	-	-	抑制	抑制	抑制	促進
0.36	0.20*	0.20*	0.20*	0.20*	0.20*	41

図8 化合物がMBR培養に与える効果

Ag+	Cu2+	Fe2+
抑制	抑制	抑制
Zn2+	Pb2+	Al3+
抑制	抑制	抑制
NaHCO3	アンモニア	
-	促進	

0.20\*は吸光度が0.20以下のため測定不能。

	①MBR	②BR	③ミドリムシ	④コントロール
DO (溶存酸素量) (水温25°)	15.0mg/L	7.6mg/L	13.2mg/L	8.0mg/L
NH4+ (アンモニウムイオン) (mg/L)	0.2以下	0.2以下	58.5	0.2以下
pH	5~7	5~7	5~7	5~7
NO2- (亜硝酸イオン) (mg/L)	0.02以下	0.02以下	1以上	0.02以下
NO3- (硝酸イオン)	0.2以下	0.2以下	10以上	0.2以下
PO43- (リン酸イオン)	0.2	0.2	2以上	0.1

図9 水質調査の結果

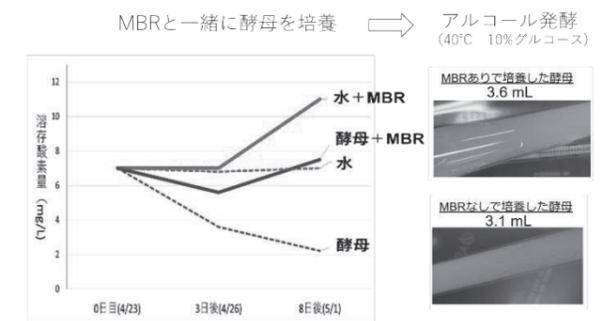


図10 MBRが酵母に与える影響

4. 結論

本研究で二酸化炭素を吸収するMBRを開発し、培養方法を確立しその性質を明らかにすることができた。MBRにおいては、ミドリムシなどの微細藻類が外部に出すことなく、光合成により二酸化炭素を吸収し、増殖することができる(図11)。さらにMBRは酸素を発生し、環境を汚染することなく、水中の溶存酸素量を増加させる水質浄化効果や酵母の生存率を高める可能性があるため、水中などで利用できることが期待される。

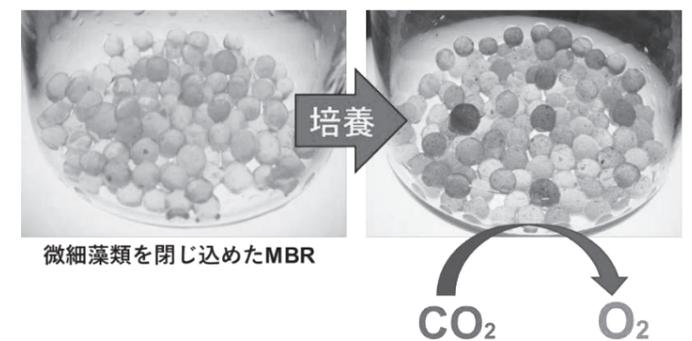


図11 研究のまとめ

5. 参考文献

- 1) 東京大学「低CO2と低環境負荷を実現する微細藻バイオリファインリーの創出」  
<https://www.jst.go.jp/opera/symposium/03/pdf/P2-2.pdf> (2024年4月8日にアクセス)
- 2) 宮崎大学農学部海洋生物環境学科「ユズメノメの大量培養における従属栄養培養の活用」  
[https://www.jstage.jst.go.jp/article/oleoscience/23/2/23\\_65/pdf](https://www.jstage.jst.go.jp/article/oleoscience/23/2/23_65/pdf) (2024年4月8日にアクセス)