

## 投稿論文要旨 1999年4月1日～2000年9月30日

Soluble interleukin-6 (IL-6) receptor with IL-6 stimulates megakaryopoiesis from human CD34<sup>+</sup> cells through glycoprotein (gp) 130 signaling

B.X.Sui\*, K.Tsuji\*, Y.Ebihara\*, R.Tanaka\*, K.Muraoka\*, M.Yoshida\*, K.Yamada\*, K.Yasukawa, T.Tagata\*, T.Kishimoto\*, T.Nakahata\*

*Blood*, **93**, 2525-2532 (1999)

Here we show that sIL-6R dose-dependently enhanced the generation of megakaryocytes (Mks) from CD34<sup>+</sup> cells in serum-free suspension culture supplemented with IL-6 and SCF. The addition of sIL-6R to the combination of SCF+IL-6 supported substantial number of Mk colonies from CD34<sup>+</sup> cells in serum-free methylcellulose culture, whereas SCF+IL-6 in the absence of sIL-6R rarely induced Mk colonies. The results suggest that the role of IL-6 may be mainly mediated by sIL-6R, and that gp 130 signaling initiated by the sIL-6R/IL-6 complex is involved in human megakaryopoiesis *in vivo*.

The N-terminus of gp130 is critical for the formation of the high-affinity interleukin6 receptor complex

R. Moriz\*, L.Ward\*, G. Tu\*, L.Fabri\*, H. Ji\*, K. Yasukawa, R. Simpson\*

*Growth Factors*, **16**, 265-278 (1999)

Using recombinant sgp 130 produced with a FLAG octapeptide epitope (DYKDDDDK) at the N-terminus (sgp 130-FLAG), we demonstrate, using biosensor analysis and size-exclusion chromatography, that modification of the N-terminus of sgp 130 interferes with the formation of the stable hexameric IL-6 receptor complex. The data supports our model of the hexameric IL-6 receptor complex, which is biased towards the association of two IL-6 • IL-6R • gp130 trimers, and postulates the critical involvement of the N-terminal Ig-like domain of gp130 in tethering the two trimers to form the stable hexamer.

Expansion of human NOD/SCID-repopulating cells by stem cell factor, Fik2/Flt3 ligand, thrombopoietin, IL-6, and soluble IL-6 receptor

T. Ueda\*, K.Tsuji\*, H.Yoshino\*, Y.Ebihara\*, H.Yagasaki\*, H.Hisakawa\*, T.Mitsui\*, A.Manabe\*,

R.Tanaka\*, K.Kobayashi\*, M.Ito\*, K.Yasukawa, T.Nakahata\*

*J.Clin. Invest.*, **105**, 1013-1021 (1999)

We here demonstrated a significant *ex vivo* expansion of human hematopoietic stem cells capable of repopulating in NOD/SCID mice using a combination of stem cell factor (SCF), Fik2/Flt3 ligand (FL), TPO ; and a combination of IL-6 and sIL-6R (IL-6/sIL-6R). When 1 to 2x 10<sup>4</sup> cord blood CD34<sup>+</sup> cells and the cells cultured with SCF + FL, SCF+FL, SCF + FL + TOP, SCF+FL+TPO+IL-6R/sIL-6R for 7 days were transplanted into NOD/SCID mice, 25%, 44%, 50% and 81% recipients revealed successful engraftment, respectively. The results showed the usefulness of SCF+FL+TPO+IL-6/sIL-6R for the clinical application of *ex vivo* expansion of human transplantable stem cell.

Preparative-scale Enzyme-catalyzed synthesis of (R)- $\alpha$ -Fluorophenylacetic Acid

Y.Fukuyama\*, K.Matoishi\*, M.Iwasaki\*, E.Takizawa\*, M.Miyazaki\*, H.Ohta\*, S.Hanozawa, H.Kakidani, T.Sugai\*

*Biosci., Biothechnol. Biochem.*, **63**, (9), 1664-1666, 1999

A preparative scale asymmetric synthesis of (R)- $\alpha$ -fluorophenylacetic acid, a useful chiral derivatizing reagent, is described. Starting from ethyl  $\alpha$ -bromophenylacetate  $\alpha$ -fluorophenylmalonic acid dipotassium salt was prepared including nucleophilic substitution by the fluoride ion as the keystone. Arylmalonate decarboxylase worked well on this substrate, and (R)- $\alpha$ -fluorophenylacetic acid (>99% e.e.) was prepared in a quantitative yield.

Intercalation Activating Fluorescence DNA Probe and its Application to Homogeneous Detection of a Target Sequence Amplification in a Closed Vessel

T.Ishiguro, J.Saitoh, R.Horie, A.Yokoyama, T.Ishiduka, T.Hayashi

*Clinical Chemistry and Laboratory Medicine*, **37**(Special Supplement), S131(1999)

We demonstrated homogeneous detection of HCV RNA by fluorescence real-time monitoring of isothermal sequence amplification in the presence of the INAF probe, which emits enhanced fluorescence

upon binding to complementary target sequence. The RNA segment was amplified on the basis of cooperative two-enzyme feed-back reaction of in vitro transcription by SP6 RNA polymerase and the conversion of the product, RNA, by AMV RTase into the promoter bearing double stranded DNA. The harmonized reaction brought to  $10^9$ -fold amplification of starting RNA,  $10^6$  copies, in 2-hour incubation at 50 °C. After one-hour incubation, the fluorescence intensity in the readout tube dramatically increased with the progress of the reaction. It was also found that the increase of the fluorescence depended on starting copies of RNA ranged from  $10^2$  to  $10^6$  copies and the target RNA in a sample could be quantified on the basis of the fluorescence profile obtained.

#### 遺伝子診断システムの開発-ランダムスクリーニング法による遺伝子増幅反応の最適化-

田谷敏貴、斎藤寿一、林 俊典、石黒敬彦

東ソー研究報告、第43巻、13 - 23 (1999)

われわれは、標的配列と相捕的結合を形成することによって蛍光増感を与える新規なDNAプローブ「発蛍光プローブ」を開発した。この発蛍光プローブ存在下、RNAポリメラーゼと逆転写酵素の協奏反応による核酸増幅 (TRC法) を実施し、反応液の蛍光強度を経時的に測定することにより、一定温度、均一測定を実現するに至った。TRC法のような一定温度核酸増幅においては、プライマーの標的核酸への結合効率が反応効率を左右する。通常、標的RNAは高次構造を形成しており、プライマーの結合効率をあげるため熱変性によって高次構造をほどこく必要があった。そこで、われわれは、標的RNAの高次構造フリー領域でプライマーを設定することにより、プライマーが効率よく結合すると考え、実験的に高次構造フリー領域を決定する方法として、ランダムスクリーニング法を考案した。ランダムスクリーニング法をHCV RNAへ適用し、TRC法を最適化することによって、熱変性操作を必要としない一定温度・一チューブ測定が可能となった。また、血清検体を用いた場合でも、500コピーを90分で検出する迅速・高感度なリアルタイムモニタリング測定を実現した。

Homogenous Detection of HCV RNA Multi-Fluorescence Real-time Monitoring of Isothermal Sequence Amplification with INAF DNA probes.

J.Saitoh, T.Taya, R.Horie, T.Hayashi, T.Ishiguro

*Clinical Chemistry*, **45**(11), 2052(1999)

We demonstrated homogenous simultaneous detection of multi target, HCV RNA and internal standard, in one tube, by two-color fluorescence real-time monitoring of isothermal sequence amplification in the presence of INAF probes, oxazol yellow(YO)-linked and ethidium bromide(EtBr)-linked probes. In blue excitation (488nm), YO-linked probe showed enhanced green fluorescence while EtBr-linked one brought red fluorescence, upon binding to complementary target sequences for each. The present isothermal amplification of the RNA segment was performed at 50 °C on the basis of the cooperative two-enzyme feed-back reaction (TRC reaction) and fluorescence intensity (515, 600nm) was monitored in the course of the reaction. The time required for the fluorescence enhancement reach up to the cut off value depended on starting copies of RNA, HCV RNA and internal standard. The real-time monitoring by multi color INAF probes could be a powerful strategy to minimize the risk of incorrect diagnosis due to false-negative results.

Homogenous detection of a target nucleic acid sequence by combination of the intercalation activating fluorescence DNA probe and the isothermal sequence amplification.

T.Taya, J.Saitoh, T.Ishiduka, K.Matsubayashi, T.Ishiguro

*Nucleic Acids Symposium Series*, **42**, 51-52(1999)

We had developed a new type of fluorescent DNA probe, INAF probe, which can emit enhanced fluorescence by binding to a complementary target sequence. On the while, we developed the isothermal nucleic acid amplification method, TRC (transcription-reverse transcription concerted) amplification reaction, which amplify only the RNA fragments trimmed by scissors probe. This reaction is based on cooperative two-enzyme feed-back reaction of in vitro transcription by SP6 RNA polymerase and the conversion of the product, RNA, by AMV RTase into the promoter bearing double stranded DNA. In this work, we demonstrated novel homogeneous real-time fluorescence of the production of RNA fragments by combination of the scissors probe to cleave target RNA, the TRC amplification reaction, and the INAF probe to detect amplified RNA fragment. The method

demonstrated was highly sensitive for detection of HCV RNA in clinical sample.

#### PCR-coupled Activating of Intercalating Dyes

T.Ishiguro

In: Kessler C. (ed) *Noradioactive Analysis of Biomolecules*, second ed. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, pp631-639(2000)

We have developed a homogeneous quantitative assay of DNA/RNA named IM-PCR, or intercalator monitoring-PCR, by performing PCR in the presence of a fluorescent DNA intercalative dye, and monitoring the fluorescence intensity of the PCR reaction mixture in the course of PCR cycles. The present method gave quantification of a starting copy number of a target DNA/RNA in a specimen in clinically useful dynamic range with excellent reproducibility.

Palladium/ $P(t\text{-Bu})_3$ -catalyzed synthesis of aryl *t*-butyl ethers and application to the first synthesis of 4-chlorobenzofuran

M.Watanabe, M.Nishiyama, Y.Koie

*Tetrahedron Letters*, **40** 8837-8840(1999)

パラジウム化合物と $P(t\text{-Bu})_3$ からなる触媒は、アリールハライドと脂肪族及び芳香族アミンからアリールアミンを合成する触媒として高活性・高選択的であることを既に見出したが、本触媒は、アリールハライドと $t$ -ブトキシナトリウムとから、アリール $t$ -ブトキシエーテルを合成する反応においても従来にない高活性を示した。 $t$ -ブトキシ基は酸加水分解により、フェノキシ基に交換することができることから置換フェノール類の製法として有用である。この $t$ -ブトキシ化 - 酸加水分解法を用いて、各種の置換ベンゾフランの原料となり得る、4 - クロロベンゾフランを合成することができた。

Palladium/ $P(t\text{-Bu})_3$ -catalyzed synthesis of *N*-aryl azoles and application to the synthesis of 4,4',4''-tris(*N*-azolyl)triphenylamines

M.Watanabe, M.Nishiyama, T.Yamamoto, Y.Koie

*Tetrahedron Letters*, **41**, 481-483(2000)

パラジウム化合物と $P(t\text{-Bu})_3$ からなる触媒は、アリールハライドと脂肪族及び芳香族アミンからアリールアミンを合成する触媒として高活性・高選択的であることを既に見出したが、本触媒は、カルバゾール、インドール、ピロール等の酸性N-Hを有するアゾール

類とアリールハライドからN - アリールアゾールを合成する反応においても優れた触媒性能を示した。本触媒を用いると、有機ELディスプレイの素子として知られているTCTA等の有用な化合物を従来の銅法に比べ経済的に合成することができる。

Synthesis of novel (bis)(diaryl amino)thiophenes via palladium-catalysed reaction of (di) bromothiophenes with diarylamines

M.Watanabe, T.Yamamoto, M.Nishiyama

*Chemical Communications*, 133-134(2000)

パラジウム化合物と $P(t\text{-Bu})_3$ からなる触媒は、各種アリールハライドとアミン類からアリールアミンを合成する触媒として高活性・高選択的であることを既に見出したが、さらに基質アリールハライドとして、電子供与性の高いプロモチオフェン類を用いても、活性が損なわれることなく(ジアリールアミノ)チオフェン類を合成することができた。これまで多くの関連するアミノ触媒が報告されているが、プロモチオフェンを基質に用いた例は無く、今回が初めてである。合成することができた2,5 - ビス(ジアリールアミノ)チオフェン類の多くは新規化合物であり、有機ELディスプレイ等における発光及び電子輸送の物性を有することが期待できる。

A New Palladium-Catalyzed Intramolecular Cyclization: Synthesis of 1-Aminoindole Derivatives and Functionalization of their Carbocyclic Rings

M.Watanabe, T.Yamamoto, M.Nishiyama

*Angewandte Chemie International Edition*, **39**, 2501-2504(2000)

パラジウム化合物と $P(t\text{-Bu})_3$ からなる触媒は、アリールハライドからアリールアミンを合成する触媒として高活性・高選択的であることを既に見出したが、本触媒を用いて(ジクロロアリール)アセトアルデヒドヒドラゾンの分子内環化により1 - アミノインドールを合成することができるとを見出した。インドール化合物には、薬理活性及び生理活性を有するものが多く見られるが多く見られることから、これまで多くの合成法が開発されてきたが、1 - アミノインドールの合成は一部の特殊な方法が知られているだけで、合成的に価値のある方法はない。今回見出した反応は、新規な方法論に基づいたインドール環合成技術であり、アミンを存在させておくと、分子環化と同時のアミノ化が進行し、ベンゼン環が

アミノ置換されたインドール類を一挙に合成することもできる。原料として、入手容易なジクロロベンジルクロライド類から変換した化合物を用いることから、合成的にも価値があり、多様な置換基を有する1-アミノインドールの製法として適している。

Homo- and copolymerization of ethylene at high temperature with cationic zirconocene catalysts  
A.Yano, M.Sone, S.Hasegawa, A.Akimoto

*Macromol. Chem. Phys.* **200**, 917-923(1999)

メタロセン触媒は活性種が均一なため分子量分布、組成分布の均一な共重合体を合成することができる。しかし、得られる共重合体の分子量が低いという欠点を有していた。本稿では、 $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{Me}_2\text{PhNH} \cdot \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4/i\text{-Bu}_3\text{Al}$ を触媒としエチレン/1-ヘキサン共重合を種々の条件下で行い、重合温度ならびに重合圧力共重合反応への影響を把握し、高温重合における分子量の低下要因を検討した。

150 以上の重合温度で共重合を行ったところ、分子量は重合温度の上昇に伴い著しく低下し、これに伴いピニリデン末端の生成が確認された。これは、1-ヘキセン挿入後、選択的に連鎖移動反応が起こる事を示している。更にエチレン単独重合では、トランスピニレンの生成が確認された。これは、高温反応によりポリマー鎖が異性化し、その後、連鎖移動することにより生成したと推定される。トランスピニレンの生成は、高温重合においても高圧力で重合することにより抑制されたことから、圧力を高くすることにより異性化反応を抑制できることが確認された。

Homo- and copolymerization of ethylene by cationic hafnocene catalysts based on tetrakis(pentafluorophenyl)borate

A.Yano, M.Sone, S.Hasegawa, A.Akimoto

*Macromol. Chem. Phys.*, **200**, 924-932(1999)

メチルアルミノキサンを助触媒に用いたハフノセン触媒は、ジルコノセン触媒に比較して活性は低いが、優れた共重合性で高分子量の共重合体を合成できることが知られている。本稿では、ハフノセン触媒の助触媒を検討し高活性化を図るとともに、ハフノセン触媒の高温重合適性について検討したので併せて報告する。

ハフノセンとして $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{HfCl}_2$ を、助触媒として $\text{Me}_2\text{PhNH} \cdot \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4/i\text{-Bu}_3\text{Al}$ を用いた触媒系が、共重合性ならびに高分子量化能などの従来のハフノセン触媒の特徴を維持したまま、ジルコノセン触媒と同

等の重合活性を示す事を見出した。これらの触媒は高温重合においても高活性を示したが、得られた共重合体の組成分布が広がる事が確認された。これは、錯体の合成原料である、 $\text{HfCl}_4$ に含まれる $\text{ZrCl}_4$ によるものと推定され、触媒自体は均一系触媒であるメタロセン触媒の特徴を保持していると考えられる。

Novel zirconocene catalysts for the production of high molecular weight LLDPE in high-temperature polymerization

A.Yano, M.Sone, S.Hasegawa, M.Sato, A.Akimoto

*Macromol. Chem. Phys.*, **200**, 933(1999)

高温重合において、通常のジルコノセン触媒は、生成ポリマーの分子量が著しく低下すると言う問題点を有していた。本稿では、メタロセン触媒の配位子を種々検討し、フルオレニル基を有するジルコノセン錯体が、高温重合においても、高分子量の共重合体を生成する事を見出したので報告する。

ジルコノセンとして $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ を助触媒に $\text{Me}_2\text{PhNH} \cdot \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4/i\text{-Bu}_3\text{Al}$ を用いる事により、高温重合においても高活性に高分子量のエチレン/1-ヘキセン共重合体を合成できることを見出した。得られた共重合体にはピニリデン構造はほとんど観測されず、1-ヘキセン挿入後の連鎖移動が抑制された事により高分子量の共重合体を得られたと推定した。更に、ポリマー鎖中には、水素発生を伴う内部オレフィンの生成が確認され、1-ヘキセン添加量にこの反応が著しく影響されることが確認された。

Influence of activators on ethylene polymerization with diphenylmethylidene (cyclopentadienyl)(fluorenyl)zirconium dichloride catalysts at high temperature

A.Yano, S.Hasegawa, S.Yamada, A.Akimoto

*J. Molec. Catal. A, Chem.*, **148**, 77(1999)

我々は、 $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ を主触媒に用いる事により、高温重合においても高活性に高分子量の共重合体を生成できることを見出した。本稿では、高温下、種々の助触媒を $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ と組み合わせエチレン/1-ヘキセン共重合を行い、高温重合における助触媒の重合反応への影響を検討した。

助触媒としては、種々のカチオン部を持った $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ アニオン、 $\text{Me}_2\text{PhNH} \cdot \text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ ならびにメチルアルミノキサンを使用した。ホウ素化合物の助触媒性能は、化合物の熱安定性に依存し $\text{Me}_2\text{PhNH} \cdot \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ が最も高活性な触媒を与えることが確認された。しか

し、 $\text{Me}_2\text{PhNH} \cdot \text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ は、低温重合ではホウ素アニオンと同程度の性能を示したが<sup>150</sup>の重合では重合活性を示さないことが分かった。本化合物のアルミ-炭素結合は100前後で切断される事から、熱安定性の低さが高温重合における低活性の要因と推定した。

Propylene polymerization with dimethylsilybis(3-methylcyclopentadienyl) $\text{MCl}_2$  [M=Ti, Zr, Hf] in combination with methylaluminoxane

A.Yano, S.Yamada, A.Akimoto

*Macromol. Chem. Phys.*, **200**, 1356(1999)

メタロセン触媒によるプロピレン重合では、ZrおよびHf錯体が高活性を示すのに対し、Ti錯体は非常に低活性であり、また得られるポリマーの立体規則性が著しく低いため、その検討例は少ない。本稿では、配位子にジメチルシリルビス(3-メチルシクロペンタジエニル)基を有するTi,Zr,Hf錯体を用い、プロピレン重合における金属種の影響を検討した。

上記3種類の錯体を用い合成したポリプロピレンは、いずれも立体規則性が高く、Ti錯体においても、立体規則性の高いポリプロピレンが得られる事を見出した。しかし、Zr,Hf錯体に比較し、Ti錯体は1、3-結合の割合が高く位置選択性が低い事が確認された。重合時、水素を添加することにより活性の向上が認められたことから、Ti触媒の活性が低い要因は、触媒の位置選択性の低さと関連があると推定した。

Ethylene/1-hexene copolymerization with  $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$  derivatives: correlation between ligand structure and copolymerization behavior at high temperature

A.Yano, S.Hasegawa, T.Kaneko, M.Sone, M.Sato, A.Akimoto

*Macromol. Chem. Phys.*, **200**, 1542(1999)

我々は、既に $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ 触媒が高温重合において高活性に高分子量のエチレン/1-オレフィン共重合体を生成する事を報告した。本稿では、種々の置換基を有する $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ 錯体を合成し、置換基の重合反応への影響を検討した。

シクロペンタジエニル基の3位に種々のアルキル基を導入した錯体を用い、高温下エチレンと1-ヘキセンの共重合を行った。いずれの錯体も高活性を示したが、得られた共重合体の組成分布が置換基の高さに従い広くなることが分かった。また、メチル置換体が交互性の高い触媒を与えることが確認され

た。一方、フルオレニル基をインデニル基に変えることにより、活性は著しく低下するが、エチレンの単独重合においても分岐ポリエチレンを生成する事が分かった。以上の結果より、錯体の対称性をCs対称からC1対称に変える事により、その反応性が著しく変化する事を確認した。

Propylene polymerization with  $\text{Ph}_2\text{C}(\text{3-R-Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$  [R=Me, i-Pr,  $\text{PhCH}_2$ ,  $\text{Me}_3\text{Si}$ ] catalysts activated MAO and  $\text{Me}_2\text{PhNH} \cdot \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4/i\text{-Bu}_3\text{Al}$

A.Yano, T.Kaneko, M.Sato, A.Akimoto

*Macromol. Chem. Phys.*, **200**, 2127(1999)

ポリプロピレンの立体規則性は $\text{Ph}_2\text{C}(\text{R-Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ の置換基(R)に大きく依存し、置換基がメチル基である場合にはヘミアイソタクチックポリプロピレンを、トリメチルシリル基の場合にはアイソタクチックポリプロピレンを生成する事が既に報告されている。本稿では、置換基の高さ、および助触媒がプロピレン重合における立体特異性に及ぼす影響について検討した。

$\text{Me}_3\text{Si}$ 置換体の場合、助触媒にMAOを用いた場合、アイソタクチックポリプロピレンが生成したが、 $\text{Me}_2\text{PhNH} \cdot \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4/i\text{-Bu}_3\text{Al}$ を用いた場合、アイソシンジオステレオブロック共重合体が生成する事を確認した。これは、助触媒によって生成ポリマーの立体規則性が大きく変化する事を示している。また $\text{PhCH}_2$ 置換体では、C1対称錯体であるにもかかわらずシンジオタクチックポリプロピレンが生成する事を確認した。

Effect of ligand structures on high temperature homo- and copolymerization of ethylene by cationic hafnocene catalysts based on tetrakis(pentafluorophenyl)borate

A.Yano, M.Sone, S.Yamada, S.Hasegawa, M.Sato, A.Akimoto

*J. Molec. Catal. A. Chem.*, **156**, 133(2000)

我々は既にハフノセンを $\text{Me}_2\text{PhNH} \cdot \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4/i\text{-Bu}_3\text{Al}$ で活性化する事により、高活性に高分子量のポリマーを得ることができることを報告した。本稿では、ハフノセンとしてインデニル配位子、およびフルオレニル配位子を有する錯体を合成し、高温重合における配位子の触媒性能への影響を検討した。

インデニル配位子を有するハフノセン触媒では、架橋構造が特に重要でありジメチルシリレン架橋した

錯体が高い活性を示した。インデニル基を水添した錯体は活性、共重合性とも低下し、配位子の剛直性が高温重合においては特に重要である事が分かった。フルオレニル配位子を有する錯体ではジフェニルメチレン架橋錯体が高活性を示し、共重合性にも優れる事が確認された。また、ハフノセン系触媒では、特にトリアルキルアルミ化合物 ( $R_3Al$ ) の選択が重要であり、 $i-Bu_3Al$  を選択した場合に高い活性を示した。これはジルコニウム錯体では認められなかった現象であり、ハフノセンの熱安定性の低さに関連しているかと推定した。

Optical and Acoustic Investigation of Binary Blends of Polypropylene with Ethylene- $\alpha$ -Olefin Copolymer.

M.Yamaguchi, K.Nitta\*

*Polym. Eng. Sci.*, **39**, 833(1999)

The effects of morphology on mechanism of plastic deformation are investigated for binary blends of isotactic polypropylene and rubbery ethylene-1-hexene copolymers. In this work, plastic deformation developed during elongation is investigated by measuring light transmittance, electron microscopy, and ultrasonic propagation in the temperature region between 298 K and 353 K. It is found that the compatible blends hardly show stress-whitening at any temperature, whereas the incompatible blends show distinct stress-whitening below 333 K. Furthermore, microscopic defects such as microvoids and crystalline defects are found to be precursors for crazing which are origin of the stress-whitening.

Characterization of Stress-Strain Behavior for Binary Blends of Isotactic Polypropylene with Ethylene- $\alpha$ -Olefin Copolymer.

M.Yamaguchi, K.Nitta\*, A.Tanaka\*, M.Kitamura\*

*J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **37**, 1513(1999)

The characterization of the mechanical nonlinear behavior of isotactic polypropylene/ethylene-1-hexene copolymer blends with various kinds of morphology was carried out using a nonlinear constitutive equation in which the plastic deformation and the anharmonicity of intermolecular potential are taken into account. It was found that the magnitude of the plastic

deformation for the compatible blends is smaller than those for the incompatible blends. Furthermore, Gruneisen constant which represents the anharmonicity is determined by the Young's modulus and independent of the morphology.

Influence of Stereoregularity of Polypropylene on Miscibility with Ethylene-1-hexene Copolymer  
M.Yamaguchi, H.Miyata

*Macromolecules*, **32**, 5911(1999)

The influence of stereoregularity of polypropylene on the miscibility with the ethylene-1-hexene copolymer (EHR) whose 1-hexene content is 57 mol% was studied by means of viscoelastic measurements, electron microscopic observation, and so on. In this study, two types of polypropylenes were used; one is an isotactic polypropylene (iPP) and the other is a syndiotactic polypropylene (sPP). The sPP is immiscible with the EHR in both molten and solid states, whereas the iPP is miscible with the EHR in the amorphous region. The difference in the miscibility with the EHR between sPP and iPP depends on the chain stiffness.

LLDPE/LDPE Blends Part-1: Rheological, Thermal, and Mechanical Properties.

M.Yamaguchi, S.Abe

*J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 3153(1999)

Structure and mechanical properties were studied for the binary blends of a linear low density polyethylene (LLDPE; ethylene-1-hexene copolymer; density=900 kg m<sup>-3</sup>) with narrow short chain branching distribution and a low density polyethylene (LDPE) which is characterized by the long chain branches. It was found by the rheological measurements that the LLDPE and the LDPE are miscible in the molten state. The steady-state rheological properties of the blends can be predicted using oscillatory shear moduli. Furthermore, the LDPE whose crystallization temperature is higher than that of the LLDPE is found to act as a nucleating agent for the crystallization of the LLDPE. Consequently, the melting temperature, degree of crystallinity, and hardness of the blend increase rapidly with

increasing in the LDPE content in the blend, even though the amount of the LDPE in the blend is small.

#### LLDPE/LDPE Blends Part-2:Viscoelastic Properties in Solid State.

M.Yamaguchi, S.Abe

*J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 3160(1999)

The effect of a small addition of a low density polyethylene (LDPE) into a linear low density polyethylene (LLDPE; ethylene-1-hexene copolymer; density=900 kg m<sup>-3</sup>) on the linear and nonlinear viscoelastic properties in the solid state were studied. It was found that the addition of the LDPE leads to well-organized crystalline structure. Consequently, the location of relaxation process is shifted to higher temperature or longer time. Furthermore, the mechanical nonlinearity of the blend is found to be more prominent than that of the pure LLDPE.

#### Enhancement of Elongational Viscosity for Binary Blends of Linear Polymer and Crosslinked Polymer

M.Yamaguchi, H.Miyata

*Polym. J.*, **32**, 164(2000)

Shear and elongational flow properties have been studied for the binary blends of a linear, polymer such as isotactic polypropylene (PP) and polystyrene (PS), and gel fraction of a crosslinked terpolymer composed of ethylene, 1-hexene, and ethylidene norbornene (gEHDM). It was found that the PP/gEHDM (97/3) blend exhibits marked strain hardening in the elongational viscosity, although the shear viscosity is almost the same as that of the pure PP. On the other hand, the PS/gEHDM (97/3) blend shows no strain hardening in the elongational viscosity.

#### 界面張力とポリマーブレンド

山口政之

*表面科学*, **21**, 226 (2000)

Effect of interfacial tension on structure and mechanical properties for immiscible polymer blends in the molten state has been studied. Following a rheological constitutive equation

proposed by Palierne, interfacial tension is estimated by the viscoelastic properties. In this paper, interfacial tension for various kinds of polyolefin pairs is summarized. The interfacial tension is responsible for the phase separated structure of immiscible polymer blends. The size of the dispersed phase decreases with decreasing the interfacial tension. Moreover, adding the compatibilizer, which is a block or graft copolymer of an immiscible polymer pair, also has a significant influence on the structure of the blend. Locating between the different phases, the compatibilizer prevents dispersed particles from coalescing together during the mixing process. As a result, the size of particles decreases.

#### ノンハロゲン系難燃剤の動向

沖崎章夫

*環境対応型最新難燃剤・難燃化技術* . 第5章〔1〕, pp105 - 112 .

難燃材料に要求される特性は多様であるから、必然的に多様な難燃剤が必要であり、科学的根拠によって選択すべきである。ハロゲン系難燃剤、テトラブロモビスフェノールA、赤燐及び有機燐系難燃剤に対する忌避動向には科学的根拠がない。ノンハロゲン系の意義は、環境問題ではなく、多様な用途で重要課題となりうる発煙性や酸性ガスの低減、形状保持性等である。

難燃剤の作用機構は、(A) 炎からの熱伝導抑制、(B) 低分子量分子の生成抑制、(C) 低分子量分子の拡散抑制、(D) 炎での燃焼反応抑制による。ハロゲン系難燃剤が主としてDの機構で作用するのに対して、ノンハロゲン系難燃剤はA - Dの全ての機構のいづれかを通じた難燃化が可能である。ハロゲン系難燃剤と補完しあって、難燃化技術の多様性を広げる可能性を大いに内包している。各種ノンハロゲン系難燃剤をこれから4つの作用機構に基づいて分類した。各種ノンハロゲン系難燃剤の各論として、金属水酸化物、無機燐系(赤燐)、有機燐系(燐酸エステル等)、窒素系、珪素系、及び当社の膨脹性黒鉛系について、その特徴と動向をまとめた。

#### フレームカットの特長と応用

沖崎章夫

*ポリマーダイジェスト*, **51**, (10), 33 - 41 (1999)

難燃材料に要求される特性は多様であるから、必然

的に多様な難燃剤が必要であり、科学的根拠によって選択すべきである。ハロゲン系難燃剤、テトラブロモビスフェノールAや赤燐に対する忌避動向には科学的根拠がない。当社も参加している臭素科学・環境フォーラムは、難燃剤をはじめとする臭素化合物の環境と安全問題に科学的に対処している。

当社品のフレームカットシリーズ及びノーバシリーズを紹介した。

121KはHIPSやPPに適した難燃剤であり、従来品より熱安定性、保存安定性、取扱い作業性が大幅に改善されている。PPからのブルームアウトに対処した処方も開発した。

821PE, 856Rは殆どの熱可塑性樹脂に対する臭素系高濃度難燃剤マスターバッチであり、直接成型機に投入し使用することが可能である。特に、856Rは耐候性を要求される用途に最適である。

ノーバシリーズは、取扱い上の安全性、分散性、耐湿性を大幅に改良した赤燐系のノンハロゲン系難燃剤であり、少量添加で高い難燃性を発揮する。

GREPシリーズは、あらゆる熱可塑性樹脂を高く難燃化できるノンハロゲン系の難燃剤である。各種相乗剤との組合せによりグレートが構成されている。少量配合で非常に高い難燃性が実現でき、低発煙性、燃焼時の形状保持性がある。

リン-膨張性黒煙複合難燃剤 - フレームカット  
GREP -

沖崎章夫

ファインケミカル, 29, (5), 48 - 56 (2000). 総説  
少量添加で高い難燃性を実現でき、材料リサイクルで長い実績のあるハロゲン系難燃剤の問題は、環境への悪影響ではなく、発煙性や加熱時の形状非保持性等である。従って、非ハロゲン系難燃剤の意義は、ハロゲン系難燃剤では解決が難しい前記問題点の少ないことにあり、ハロゲン系難燃剤と相互に欠点を補完しあって市場の要求に応えることにある。しかし、一般的な非ハロゲン系難燃剤である金属水酸化物や燐系難燃剤等は、高充填が必要であったり、適用できる樹脂の種類に限られる等の課題を有していた。

当社は(株)鈴裕化学と共同で、膨張性黒鉛(EG)と燐系難燃剤や金属水酸化物等とからなる複合難燃剤を開発し、フレームカットGREPシリーズとして上市した。即ち、EG+赤燐(商品名: GREP - RP)、EG+ポリ燐酸アンモニウム(同: GREP - AP)、EGと三酸化二アンチモン(同: GREP - SB)である。

フレームカットGREPは、広範な樹脂に適用でき、高い難燃性、低発煙性、形状保持性を実現できる。その難燃化機構としては、加熱時に膨張したEGによる樹脂マトリックスの伝熱抑制、及び燐系難燃剤や金属水酸化物が形成する炭化/ガラス化層による樹脂の熱分解物の気相への拡散抑制を推定している。

合成モルデナイトの物性とAl原子分布5員環則の発見  
板橋慶治

ゼオライト, vol.16 (3), 104-109 (1999)

合成モルデナイト中の規則的Al原子分布を決定した解析過程を解説した。Si / Al比 = 5-10の合成モルデナイトの吸着特性およびXRDデータから3c長周期構造を見出し、<sup>29</sup>Si MAS NMRデータからSiに置換されるAlサイトを推定した。新しい解析手法である結合 - 配置マトリックス法を適用し、物性、特性変化の組成依存性と一致するAl原子分布を決定した。得られた規則的Al原子分布から、2個のAl原子を含む5員環は不安定であるという、『5 - ring (2 Al) 回避則』を見出した。Loewenstein則を補足するこの経験則の妥当性、不変性と重要性についても記した。

大学教育と企業の研究・開発

板橋慶治

豊橋技術科学大学 センター技報、18号 (1999)

21世紀の化学および化学産業の役割、その一端を担う化学企業の研究・開発のあり方、そしてそれを担当する期待される研究者像を描いた。“高い品位の科学技術”を追及する原動力は、幅広いscienceを修めた科学技術者群である。創造性に溢れ、努力と工夫によって未知の分野へ立ち向かえる博士研究員の育成について、大学への期待を述べた。

Study of Zeolite Molecular Sieves for  
Production of Oxygen by Using Pressure Swing  
Adsorption

S.Yoshida, N.Ogawa, K.Kamioka, S.Hirano, and  
T.Mori

Adsorption, 5, 57-61(1999)

Adsorption of nitrogen on Li or Ca exchanged  
Faujasite at various Si/Al mole ratios (1.00, 1.23,  
and 1.69) and exchange levels (0 to nearly 100%)  
has been measured at 298K. Nitrogen capacities  
were compared with the positions of Li and Ca. It  
has been demonstrated that Li at site III and Ca at  
site II adsorb nitrogen, and nitrogen capacities



depend on Li per unit cell in Li-Faujasite and Ca per unit cell in Ca-Faujasite regardless of Si/Al.

#### Phase Transformation of Hydrous-Zirconia Fine Particles Containing Cerium Hydroxide

K.Matsui and M.Ohgai

*J. Am. Ceram. Soc.*, **82**(11), 3017-23(1999)

Monoclinic hydrous-zirconia fine particles that contained cerium(IV) hydroxide ( $\text{Ce}(\text{OH})_4$ ) were heated from 200 to 600 °C, to investigate the phase transformation to  $\text{CeO}_2$ -doped tetragonal  $\text{ZrO}_2$ . Both  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  were dissolved to aqueous solutions and then boiled to prepare the hydrous-zirconia particles. The  $\text{Ce}(\text{OH})_4$ -containing hydrous-zirconia particles were prepared by adding aqueous ammonia into the boiled solutions. The monoclinic-to-tetragonal (m to t) phase transformation of the  $\text{Ce}(\text{OH})_4$ -containing hydrous zirconias was observed at 300 °C using X-ray diffraction (XRD). XRD and Brunauer-Emmett-Teller (BET) specific surface area measurements revealed that the  $\text{Ce}(\text{OH})_4$ -containing hydrous zirconias had a tendency to transform from the monoclinic phase to the tetragonal phase at lower temperatures, as the primary particle size of the hydrous zirconia decreased and the  $\text{Ce}(\text{OH})_4$  content increased. These tendencies for the m to t phase transformation agrees with the conclusions that have been derived from thermodynamic and kinetic considerations.

#### Capacity Failure on Cycling or Storage of Lithium-ion Batteries with Li-Mn-O Ternary Phases Having Spinel-framework Structure and its Possible Solution

E.Iwata\*, K.Takahashi, K.Maeda\*, and T.Mouri

*Journal of Power Sources*, **81-82**(1999)430-433

Instability of Li-Mn-O ternary phases having a spinel-framework structure especially at temperatures above 50 °C is a problem in designing lithium-ion batteries with these materials. This paper describes the solubility of manganese ions from these materials in 1M  $\text{LiPF}_6$  EC/DMC (2/1 by volume), XRD analysis of these materials after solubility tests, and cycle tests of lithium cells with these materials at room temperature or at

temperature higher than 50 °C. Severe damage was observed in both solubility and cycle tests when Li-Mn-O ternary phases were operated or stored at temperatures higher than 50 °C. The XRD examinations indicated that the spinel-framework structure changed in its line shape and location. In order to cope with this problem, we intensively examined the addition of transition metal elements into Li-Mn-O phases and found possible solution on this problem. One of the possible materials is  $\text{Li}[\text{Cr}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}]\text{O}_4$  (Fd3m) which shows excellent performance on cycling and storage at 50 °C.

#### 水和ジルコニア微粒子の生成過程に及ぼす $\text{ZrOCl}_2$ 濃度と反応温度の影響

松井光二, 大貝理治

*J. Ceram. Soc., Japan*, **107**(10), 949-54(1999)

The crystal phase, the primary particle size, and the formation rate of hydrous-zirconia fine particles produced by hydrolysis conditions of various  $\text{ZrOCl}_2$  concentrations ( $0.05\text{-}0.4\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) and reaction temperatures (358-373K) were measured to clarify the effects of the  $\text{ZrOCl}_2$  concentration and the reaction temperature on the formation process. Chemical analysis and X-ray diffraction measurements revealed that hydrous-zirconia particles synthesized from all of the hydrolysis conditions were similar to those observed in monoclinic crystalline  $\text{ZrO}_2$ , except that the crystal structure changed with increasing chlorine content at the preparation conditions of  $0.4\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  and 363K. The primary particle size of monoclinic hydrous-zirconia particles decreased with increasing  $\text{ZrOCl}_2$  concentration and was independent of the reaction temperature. The rate constants(k) of hydrous-zirconia particles were determined experimentally by applying Avrami-Erofeev's equation. The determined k-value decreased, as the  $\text{ZrOCl}_2$  concentration increased and the reaction temperature decreased. From Arrhenius plots of k, the activation energies for hydrous-zirconia particles in the monoclinic phase and containing high chlorine contents were determined to be  $3.8 \times 10^2 \sim 4.0 \times 10^2$ ,  $2.5 \times 10^2$  kJ  $\cdot$  mol<sup>-1</sup>, respectively. The nucleation and the particle growth mechanisms of hydrous-zirconia

particles were determined on the basis of the present experimental results.

### 水和ジルコニア微粒子の生成速度に及ぼす金属塩化物添加の影響

松井光二, 大貝理治

*J. Ceram. Soc., Japan*, 107(7), 643-47(1999)

The formation rate of hydrous-zirconia fine particles produced by the hydrolysis of various  $ZrOCl_2$  solutions (with and without an addition of  $NaCl$ ,  $CaCl_2$ , or  $AlCl_3$ ) were measured to investigate the effects of added metal chlorides on the formation rate. Chemical analysis and X-ray diffraction measurements revealed that the hydrous-zirconia particles synthesized in the present experiments contained little Na, Ca, and Al, and were similar to those observed in monoclinic crystalline zirconia. Chemical kinetics analyses revealed that the formation-rate constants ( $k$ ) of hydrous-zirconia particles, under constant  $ZrOCl_2$  concentration, decreased with increasing  $NaCl$ ,  $CaCl_2$ , and  $AlCl_3$  concentrations. The decrease in the formation rate upon addition of the above metal chlorides can be explained by the decrease of the  $k(l)$ -term in the ionic strength function contained in  $k$ , and the blocking action of the hydrolysis attributed to the ligand-substitution reaction between  $H_2O$  molecules coordinated to Zr atoms and  $Cl^-$  ions.

### 水和ジルコニア微粒子の核生成及び結晶成長過程に及ぼす金属塩化物とHCl添加の影響

松井光二, 大貝理治

*J. Ceram. Soc., Japan*, 108(3), 304-11(2000)

The formation rate and the primary particle size of monoclinic hydrous-zirconia produced by the hydrolysis of  $ZrOCl_2$  solutions with and without an addition of metal chlorides ( $NaCl$ ,  $CaCl_2$  or  $AlCl_3$ ), or HCl were measured to clarify the effects of added metal chlorides and HCl on the nucleation and crystal growth processes of hydrous zirconia. The nucleation rate of hydrous-zirconia particles increased slightly increasing concentration of added HCl, but was independent of the kind and the concentration of added metal chlorides. The crystal-growth rate determined from  $ZrOCl_2$  solutions with added metal chlorides decreased monotonously with

increasing  $Cl^-$  ion concentration, and was independent of the kind and the concentration of added metal ions. In  $ZrOCl_2$  solutions with added HCl, the crystal-growth rate decreased monotonously with increasing  $Cl^-$  ion concentration, and the decrease tendency was greater than that of  $ZrOCl_2$  solutions with added metal chlorides. This difference in decrease tendency on the crystal-growth rate can be explained by the blocking action on crystal growth of  $Cl^-$  ions attracted on the particle surface, through the formation of an electric double layer.

### クロム、ニッケルの腐食、食塩電解プラントの腐食 榊 孝

#### 腐食防食ハンドブック

丸善(株), IV篇6.2節、6.3節、VII篇1.4節、2000年2月発刊

#### 1. クロムの腐食

クロムは、平衡論的には非常に活性な金属であるが、実用上は優れた耐食性を示す。これは表面に生成される酸化皮膜が緻密で、強い不動態皮膜となるからである。この性質を利用して、クロムは各種ステンレス鋼やニッケル基合金への添加元素として幅広く使用されている。ここでは、純クロムの基本的耐食性、その耐食性に及ぼす純度や添加元素の効果、また、その用途について概説した。

#### 2. ニッケルの腐食

ニッケルは還元性環境には比較的耐えるが、酸化性環境では腐食し易い。また、アミン、アンモニア等と錯塩をつくることが知られており、錯塩を作る環境では適用できない。ニッケルが最も多用される環境は高温アルカリ環境である。ニッケルの耐食性を改善するために多くの合金が開発され、その代表例としてハステロイ、インコネル合金が知られている。ここでは、ニッケル及びニッケル合金の基本的耐食性、その用途について概説した。

#### 3. 食塩電解プラントでの腐食

食塩電解においては、塩素、苛性ソーダを生成する。その環境下における腐食防食に関する考え方、また電食防止に関する考え方等について概説した。

### 化学装置における損傷解析の最近の動向

榊 孝

材料と環境 ; 48, 263-270 (1999)

化学工業における装置材料の管理は腐食防食はもち

ろんのこと、材料的強度的見地も含めて総合的に行う必要がある。具体的には、最適な材料選定、設備の点検整備、使用材料の劣化の計測、寿命評価判断等が重要な点として挙げられる。ここでは、化学プラントにおける損傷の実態、設備保全と診断技術の最近の動向、また損傷解析事例等の一端を紹介した。

リチウムイオン電池用LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>系正極材料

岡田 昌樹

リチウムイオン二次電池材料 材料と応用 第二版

芳尾真幸 / 小沢昭弥 編集

日刊工業新聞社, 第17章, 243-249, 2000年1月27日発行

電気自動車用途や電力貯蔵用途など比較的大型のリチウムイオン電池の正極材料への適用が有望視されているリチウムマンガスピネル (LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) に関して、材料物性と電池正極として重要な充填性・電気化学特性・安定性との関係を整理した結果を報告した。

LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の充填性は粒子形態に影響を受けると考えられることから、焼成による粒子形態および粒子内の細孔の変化を調べた。焼成によって粒子径は大きくなるが緻密化しないことが分かった。充填性向上には粒子の緻密化が必要であることが分かった。

LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の粒子物性が電池性能に及ぼす影響を調べた結果から、粒子サイズの揃ったLiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>は安定に充放電サイクルが進むが、不揃いの粒子からなる不均一な材料では劣化が大きく、粒子の均一性が電気化学特性にとって重要な因子であることが分かった。

LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>は高温作動時や高温保存時に電気化学容量が低下することが指摘されており、Mn溶出がその原因のひとつであると考えられている。LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>のMnの一部を他の元素で置換したところ、高温保存安定性が向上し、充放電サイクル安定性が改善された。化合物の化学安定性の向上によって充放電サイクル特性が改善されることが分かった。

橋本 俊次\*、勝 真理子\*、関 比呂伸\*、常藤 透朗、伊藤 裕康\*、森田 昌敏\*

環境化学、9(1)、53-69(1999)

環境におけるダイオキシン類の分布と汚染経路を研究するため、特定の地域を対象に調査を行った。土壌、大気、生物(ハト)を試料とし、PCDDs及びPCDFsを異性体別に測定した。測定の結果、調査地域は我が国の都市部における平均的な汚染を受けていることが分かった。そのレベルはPCDDsとPCDFs

の合計で、土壌が1,600~19,000pg/g dry(22~52pg/gTEQ/g dry)、大気が20~67pg/m<sup>3</sup>(0.37~0.91pgTEQ/m<sup>3</sup>)、ドバトの脂肪組織が990~2,800pg/g tissue(46~113pgTEQ/g tissue)であった。

また、各試料中のダイオキシン類異性体組成から、汚染経路を考察したところ、燃焼過程を主な汚染源として、CNPやPCPといった農薬を付加的な汚染源として挙げる事ができた。土壌とハト脂肪組織は、大気輸送中に組成が変化した燃焼起源のダイオキシン類によって汚染されており、その他の汚染源による影響も受けていることが推定された。

Determination of the distortion of local structure in zeolite NaA, NaX and NaLSX by <sup>27</sup>Al satellite transition spectroscopy (SATRAS)

H.Oka, Y.Tokunaga, T.Okada, H.Ohki\* and T.Okuda\*

*Microporous and Mesoporous Materials*, **33**, 257-263(1999)

<sup>27</sup>Al nuclear magnetic resonance satellite transition spectroscopy has been used to probe the quadrupolar interaction of NaA, NaX and NaLSX (low silica X) zeolites. The nuclear quadrupole coupling constants ( $e^2qQ/h$ ) and the asymmetry parameters ( ) are obtained by computer simulations of the spinning sidebands. These parameters represent the local electronic environments around the Al and were investigated possible correlation between the quadrupolar interactions and structural parameters.

Al原子の規則配置に基づく空間群によるNa型フェリエライトの構造解析

板橋慶治、加藤正直

X線分析の進歩、No.31、1-10、2000

構造制御剤を使用せずにNaイオンを含む水性ゲルから、Si/Al=7.5~9.2の不純物を含まないフェリエライト結晶を世界で初めて合成した。これらの結晶のX線構造解析をRietveld法により行った。T-O間結合距離の違いからAl原子は主にT1サイトに位置していると推定し、空間群をImm2とした。この結果、従来疑問視されていたT4-O5-T4結合角が180°となる不都合を回避できた。骨格外のNaイオンと水分子の位置は特定できず、この結果はこれら化学種が細孔内で激しく運動していることを示唆していた。

## ゼオライトの微細構造、ゼオライトの吸着とイオン交換

板橋慶治、吉田智、平野茂（分担執筆、編集：小野嘉夫、八嶋建明）

ゼオライトの科学と工学（講談社サイエンティフィック）2000.7刊行

ゼオライトの微細構造：ゼオライト骨格中のAl原子位置を特定できる普遍的測定法は未だ確立されていない。しかしながら、Al原子は特定位置に濃縮されている筈であり、これまでに3つの経験則が提案されている。ゼオライトの物性、特性はAl原子位置によって左右され、多くのゼオライトの性質はこれらの経験則の妥当性を裏付けている。また、構造欠陥の存在もゼオライトの性質に大きく影響する。（板橋）

ゼオライトの吸着とイオン交換：ゼオライトの最も重要かつ基本的性質である吸着とイオン交換について、特性発現の原理と物理化学的基礎事項、応用例について初心者向けに解説した。特に応用については、ゼオライト吸着剤の特徴と他の無機系吸着剤との比較および技術開発の進歩や最近実用化された例等を多数記載した（板橋、吉田、平野）

## 化学装置における損傷解析の最近の動向

榊 孝

配管技術；42（5）66-72（2000）

化学工業においては、安全運転、定常運転の持続、材料コストの低廉化が重要課題である。そのための装置材料管理としては、腐食防食はもちろんのこと、材料強度的見地をも含めた総合的管理が必要である。具体的には、最適な材料選定、設備の点検整備、使用材料の劣化の計測、寿命評価判断等が重要な点として挙げられる。ここでは、化学プラントにおける損傷の実態、設備保全と診断技術の動向、また損傷解析事例等の一端を紹介した。

## SYNTHESIS AND THERMAL STABILITY OF CHEMICAL DELITHIATED LITHIUM MANGANES OXIDE SPINELS

M. Okada, T. Mouri and M. Yoshio\*

\*Department of Applied Chemistry, Saga University, *Electrochemical Society Proceedings*, Volume 99-25, 350-363 (2000)

Synthesis and thermal stability of chemically delithiated  $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $0 < x < 1$ ), which were made of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  using the ammonium persulfate

$((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8)$  as the oxidizing agent, were investigated. The resulting products were identified as a cubic spinel phase, and the characters of products corresponded to that of electrochemically prepared samples. From these results, we considered that the chemically delithiation process using  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  was the same as electrochemically charge process. The storage stability of  $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  was examined in 1M  $\text{LiPF}_6$  ethylene carbonate (EC) / dimethyl carbonate (DMC) (1:2 by volume) electrolyte solution at 85 . Mn dissolution was increased with increase in Mn valence ( $\text{Mn}^{3+}$   $\text{Mn}^{4+}$ ). However, the dissolution of Mn From  $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  did not increase linearly with increase in Mn valence. Mn dissolution reaction was accelerated at a composition range of  $0.4 < x < 0.6$  in  $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  compared with other range. In this range, the crystal structure of these compounds were transformed from homogenous spinel structure to two-phase spinel. We considered that Mn dissolution was affected by not only Mn valence but also the crystal structure.

## ELECTROCHEMICAL PERFORMANCE OF LITHIUM MANGANESE OXIDE SPINELS FOR SECONDARY LITHIUM BATTERIES AT (3+4)-VOLT REGION SYNTHESIS AND THERMAL STABILITY OF CHEMICAL DELITHIATED LITHIUM MANGANES OXIDE SPINELS

M. Okada, T. Mouri and M. Yoshio\*

\*Department of Applied Chemistry, Saga University, *Electrochemical Society Proceedings*, Volume 99-25, 379-392 (2000)

Synthesis of the materials with large rechargeable capacity at wide voltage region was investigated.  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  and  $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  ( $\text{M}=\text{Co}, \text{Ni}$ ) compounds have been synthesized by melt-impregnation method at a calcination temperature of 700 for 24 hours in air. The compounds were identified as a single-phase spinel except  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  in X-ray diffraction patterns. The sample which was prepared by using  $\text{-MnOOH}$  (manganite) as a manganese oxide source exhibited unique cycle behavior at (3+4)-volt region. In this sample, the un-uniform distortion in crystal parameter was larger than other samples. The replacement of a

part of Mn by Co or Ni ion in  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  improved the cycling performance and promoted the stability of its structure for operating (3+4)-volt region.

#### Formation Mechanism of Hydrous-Zirconia Particles Produced by Hydrolysis of $\text{ZrOCl}_2$ Solutions : II

K. Matsui and M. Ohgai

*J. Am. Ceram. Soc.*, **83** (6), 1386-92 (2000)

The primary and secondary particle sizes of monoclinic hydrous- $\text{ZrO}_2$  particles produced by the hydrolysis of various  $\text{ZrOCl}_2$  solutions, with and without the addition of  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ , or  $\text{AlCl}_3$ , were measured using X-ray diffraction and transmission electron microscopy in order to clarify the formation mechanisms of primary and secondary particles. The primary particle size of hydrous  $\text{ZrO}_2$ , under a constant  $\text{ZrOCl}_2$  concentration, decreased monotonously with increasing  $\text{Cl}^-$  ion concentration. On the contrary, the secondary particle size increased monotonously with increasing  $\text{Cl}^-$  ion concentration. The present experimental results revealed that the primary and secondary particle sizes of hydrous  $\text{ZrO}_2$  are controlled primarily by the concentrations of  $\text{H}^+$  and  $\text{Cl}^-$  ions produced during hydrolysis, and are independent of

the type of added metal ions. The formation mechanisms of the primary and secondary particles of hydrous  $\text{ZrO}_2$  were determined on the basis of the present experimental results.

#### 高性能酸素PSA用吸着剤「ゼオラム NSA - 100」

原田 敦

資源と素材, 116 (8), 726 - 727 (2000)

酸素PSA用ゼオライト吸着剤は、カルシウムイオン交換したA型(Ca - A)やX型(Ca - X)のゼオライトが用いられてきた。近年より高性能の吸着剤が要求され、Li - LSX型ゼオライト吸着剤「ゼオラム NSA - 100」を上市した。

これまで、高純度なLSXゼオライトを工業的に合成することは困難であった。しかし独自の手法により、高純度のLSXを合成する技術を開発した。

LSXゼオライトの優位性は、骨格のAl原子の数が多いことである。そのため、Li - LSX型ゼオライトでは単位ユニット当たりにLiカチオンが多く存在し、窒素の吸着部位であるサイトⅢ( )に配置されるLiカチオンの数が多くなるので、窒素吸着容量が増大して優れたPSA性能を発揮する。

Li - LSX型吸着剤と従来のCa - A型およびCa - X型吸着剤についてPSA性能を比較すると、Li - LSX型吸着剤は性能が約1.5倍に向上し、大幅な高性能化を達成した。