

投稿論文要旨 2013年10月1日～2014年9月30日

Improved liver function and relieved pruritus after 4-phenylbutyrate therapy in a patient with progressive familial intrahepatic cholestasis type 2.

S. Naoi*, H. Hayashi*, T. Inoue*, K. Tanikawa*, K. Igarashi, H. Nagasaka*, M. Kage*, H. Takikawa*, Y. Sugiyama*, A. Inui*, T. Nagai*, H. Kusuhara*
J Pediatr., 164(5), 1219-1227 (2014)

持続的な掻痒を伴う肝臓疾患である進行性家族肝内胆汁うっ滞2型(PFIC2)患者における4-phenylbutyrate療法の効果を検討した。本疾患における遺伝子変異は胆汁塩輸出ポンプ(BSEP)の輸送活性を低減させるが、4PB治療によりBSEPの回復を確認した。4PBによる治療(500mg/kg/day)により肝臓の機能、痒みに明らかな改善が認められ、4PBがPFIC2の治療に効果があることの報告。

Intractable itch relieved by 4-phenylbutyrate therapy in patients with progressive familial intrahepatic cholestasis type 1.

Y. Hasegawa*, H. Hayashi*, S. Naoi*, H. Kondou*, K. Bessho*, K. Igarashi, K. Hanada*, K. Nakao*, T. Kimura*, A. Konishi*, H. Nagasaka*, Y. Miyoshi*, K. Ozono*, H. Kusuhara*
Orphanet J Rare Dis., 9, 89 (2014)

持続的な掻痒を伴う肝臓疾患である進行性家族肝内胆汁うっ滞1型(PFIC1)患者における4-phenylbutyrate療法の効果を検討した。本疾患における遺伝子変異は胆汁塩輸出ポンプ(BSEP)の輸送活性を低減させるが、4PB治療によりBSEPの回復を確認した。しかしながら4PBによる治療により肝臓の機能改善は認められないものの、痒みに明らかな改善が認められ、4PBがPFIC1のQOL改善に効果があることの報告。

Secretome-based identification of TFPI2, a novel serum biomarker for detection of ovarian clear cell adenocarcinoma

N. Arakawa*, E. Miyagi*, A. Nomura*, E. Morita*, Y. Ino*, N. Ohtake, Y. Miyagi*, F. Hirahara*, H. Hirano*
J. Proteome Res., 12(10), 4340-4350 (2013)

プロテオーム解析により細胞株および病理組織レベルで高い発現特異性を示す新規卵巣明細胞腺癌(CCA)マーカー候補TFPI2を見出した。高親和性抗体を用

いたAIA測定系を構築し、臨床検体血清パネルを用いて既存卵巣癌マーカーであるCA125と診断性能を比較した。TFPI2は高いCCA診断性能を有すること、CA125陰性(35 U/mL以下)CCA検体13症例中11例を陽性と判別できることが明らかとなった。今後、臨床検体数を蓄積して新規診断マーカーとしての有用性を評価していくと共に、TFPI2発現制御機構に関しても解明を進める予定である。

高吸着型精製用担体 TOYOPEARL GigaCap シリーズの開発

久保雄二、中村孝司、中谷 茂

東ソー研究・技術報告(第57巻、29-35、2013)

バイオ医薬品として用いられるタンパク質の効率的な精製用として開発したTOYOPEARL GigaCapシリーズの新製品の性能を評価した。イオン交換基としてジエチルアミノエチル基を有する弱アニオン交換体TOYOPEARL GigaCap DEAE-650Mは、同様のイオン交換基を持つ従来品よりも高い処理能力を示した。一方、粒子サイズを小さくした、Sグレードの強アニオン交換体(TOYOPEARL GigaCap Q-650S)と強カチオン交換体(TOYOPEARL GigaCap S-650S)は、高い処理能力を維持しつつ、従来品よりも高い分離能を示した。また、いずれのイオン交換体も、タンパク質の精製後に一般的に用いられるアルカリ性水溶液による洗浄を行った場合でも性能の低下が少なく、繰り返し使用できることが確認された。これらのイオン交換体は、バイオ医薬品の生産性の向上や精製純度の改善に寄与することが期待される。

第6編 有機EL材料 第5章 東ソーの有機EL材料

田中 剛、石川真一、野村桂甫、松本直樹

有機ELテクノロジー大全

東ソーの有機EL材料(正孔輸送材料と電子輸送材料)の特徴を記載した。正孔輸送材料は、基本骨格となるトリアリールアミン類の独自の製法技術を強みとして、多数の材料を開発可能である。特に高い励起三重項準位を有する材料を目指し、RGBの各色の燐光素子に対応可能な材料を開発している。一方、電子輸送材料は、材料の耐久性や電子の輸送性に着目。素子の高効率化、長寿命化が可能であることを特徴としている。

Ellipsometry characterization of polycrystalline ZnO layers with the modeling of carrier concentration gradient: Effects of grain boundary, humidity, and surface texture

K. Sago*, H. Kuramochi, H. Iigusa, K. Utsumi, H. Fujiwara*

Journal of Applied Physics, 115, 133505 (2014)

分光エリプソメトリーにより、Al 添加酸化亜鉛膜の光学キャリア濃度、光学移動度の膜厚依存性を評価した。光学移動度は膜厚依存性を示さず、ホール移動度は膜厚増加と共に大きく増加したことから、Al 添加酸化亜鉛膜の粒界特性が膜厚に大きく依存することが明らかになった。また、高湿環境下 (85°C-85%RH) での光学移動度とホール移動度の変化を評価し、膜の粒内、粒界特性に及ぼす膜厚の影響を明確化した。これらの結果を基礎に、湿式エッチングで形成される Al 添加酸化亜鉛膜の表面構造に関して総合的に解析し、膜の粒内、粒界特性と形成される表面構造に相関があることを明らかにした。

Nanocrystalline, Ultra-Degradation-Resistant Zirconia: Its Grain Boundary Nanostructure and Nanochemistry

Koji Matsui, Hidehiro Yoshida*, Yuichi Ikuhara*

Scientific Reports, DOI: 10.1038/srep04758

1975 年の Garvie らによる先駆的な研究以来、 Y_2O_3 安定化正方晶 ZrO_2 多結晶体 (Y-TZP) は、高強度・高靱性を有する優れた構造材料として知られている。しかしながら、Y-TZP は、高温大気や熱水中に長時間曝されると、変態強化に関与する正方晶が自発的に単斜晶へ相変態して機械的特性が低下する低温劣化現象 (LTD) が生じるため、このような厳しい環境下での使用は不可能であった。本研究で、著者らは粒界ナノ構造と化学組成分布の制御で Y-TZP の本質的な欠点である LTD を解決できることを初めて実証した。従来の Y-TZP は、熱水 140°C 中、1 日処理で劣化が進行したことに対し、 Al^{3+} - Ge^{4+} ドープナノ結晶 Y-TZP は、1500 日 (4 年超) 処理してもほとんど劣化せず、驚異的な耐久性を示すことを確認した。この画期的なナノ結晶 Y-TZP は、従来の Y-TZP の焼結温度よりもかなり低い 1200°C の常圧焼結で作製することができる。これまで制限されていた厳しい環境下での Y-TZP の使用がさらに一層、拡大することが期待される。

第 11 章 11.1 遺伝子組換え大腸菌の培養

村山敬一

片倉啓雄他監修:実践 有用微生物培養のイロハ、エヌ・ティー・エス (2014) pp.251-261

本書は、バイオテクノロジーの生産技術である微生物培養について、大学や企業での技術継承が難しくなっている現状を踏まえ、基礎から工業技術までを培養の専門家が丁寧に記載した実践的なテキストとして関西大学の片倉教授らの監修で刊行された。著者は片倉教授らの依頼により遺伝子組換え大腸菌の培養に関して、理論から実践的な取り扱い法についての概説を執筆した。

合わせて著者らが過去に行った、遺伝子組換え大腸菌による血栓溶解剤プロウロキナーゼの医薬品開発製造について紹介した。

PECVD 法ガスバリア材料の開発

原 大治

東ソー研究・技術報告 (第 57 巻、39-44、2013)

成長が期待される有機 EL デバイス (照明・ディスプレイ) の薄膜による封止や軽量化及びフレキシブル化を目的としたディスプレイ用のガラス代替の樹脂基板化の重要な要素技術である薄膜系ガスバリア材料を開発した。具体的には、当社開発の低比誘電率 (Low- k) 半導体層間絶縁膜用プリカーサー技術を応用し、安全で伸縮性を有する高ガスバリア薄膜の形成が可能な液体プリカーサーの開発である。今後、本開発プリカーサーをロール to ロール PECVD 装置での高ガスバリアロールフィルムの製造や有機 EL デバイスの薄膜封止に展開する予定である。

Development of Novel Aluminum-Doped Zinc Oxide Film and Its Application to Solar Cells

H. Kuramochi, R. Akiike, H. Iigusa, K. Tamano, T. Shibutami, M. Konagai*, P. Sivanugrist*

東ソー研究・技術報告 (第 57 巻、3-8、2013)

湿式エッチングによって高ヘイズ率となるスパッタリング法で成膜した新規 Al 添加酸化亜鉛膜を開発し、その電気特性、光学特性、高温高湿下での耐性、表面形態について検討した。本開発の高ヘイズ率の膜は赤外領域の高透過性と高温高湿下での高い耐性を両立した。太陽電池の表面電極への適用を検討するため、非晶質シリコン太陽電池セルを作製して評価した結果、変換効率の向上を観測した。

Copper Conductive Ink

川畑貴裕、原 靖

東ソー研究・技術報告 (第 57 巻、37-38、2013)

プリンテッド・エレクトロニクス（印刷、塗布によるデバイス製造）に使用できる導電性銅インクを開発した。現在、導電性インクとしては、銀インクが主に使用されている。しかし、銀は希少金属であり、銀特有のイオンマイグレーション（金属がイオン化し、拡散する現象）が生じるという問題がある。そこで、銀インクの代替として銅インクが検討されているが、銅は酸化されやすいため、銀と同等の導電性とするのが難しく、350℃以上の高温で水素還元するなど、実用化には課題が多かった。

著者らは、銅酸化物を200℃以下の低温で、しかも水素を使用せず還元できる新規な触媒技術をもとに、銀インクと同等の導電性を有する銅インクを開発した。

Grain Boundary Segregation-Induced Phase Transformation and Grain Growth in Y_2O_3 -Stabilized ZrO_2 Polycrystals

Koji Matsui¹, Hidehiro Yoshida^{*}, Yuichi Ikuhara^{*}
Key Eng. Mater., 616, 8-13 (2014)

著者らは、2-3モル% Y_2O_3 安定化正方晶 ZrO_2 (2Y, 3Y) と8モル% Y_2O_3 安定化立方晶 ZrO_2 (8Y) の焼結過程での相変態と粒成長を電子顕微鏡 (HRTEM-及びSTEM-ナノプローブEDS) 法で調べた。1200℃以上の温度で、8Yの粒成長は2Y, 3Yよりも大幅に増大した。これらの焼結体の粒界を解析すると、アモルファス層は存在せず、 Y^{3+} が10nmの幅で粒界に偏析しており、8Yの偏析量は2Y, 3Yよりもかなり少ない事が分かった。この事実は、 Y^{3+} の偏析量が粒成長挙動に直接関与しており、偏析量の増加は粒成長を抑制している事を示している。故に、焼結過程での粒成長メカニズムは、粒界に沿って偏析している Y^{3+} の溶質ドラッグ効果で理解できる。一方、2Y, 3Yで観察される結晶粒内の立方晶領域は、 Y^{3+} が偏析している粒界や三重重点に隣接する結晶粒内に形成されており、この相変態は粒界偏析誘起相変態 (GBSIPT) メカニズムで合理的に説明できる。

高耐久性接着剤の特性

竹本有光、新美佳治、森 勝朗

東ソー研究・技術報告 (第57巻、49-53、2013)

主鎖に安定な骨格を有し、側鎖に接着性に優れた極性基を有する極性ポリオレフィンをベースとする高耐久性接着剤を開発した。この接着剤は高温・高湿下でも安定な耐久性を有し、各種基材との接着性に優れている。また、2液型である本接着剤は、ドライラミネーション加工が可能であり、PET フィルムを貼り合せる

と、ダンプヒート試験 (温度 85℃、湿度 85%RH) で4,000時間経過した後でも接着強度を保持し、高度な耐久性を有した。加えて、ベースポリマー、硬化剤及び触媒の配合を最適化することにより、常温エージング性とポットライフを両立させることに成功した。本接着剤は、その優れた耐久性が注目され、太陽電池バックシート用接着剤や電子部品用接着剤をはじめとする高度な耐久性の求められる用途への展開が期待されている。

エージング工程の不要なラミネート用ポリエチレン

西尾省治、逸見隆史、幸田真吾

東ソー研究・技術報告 (第57巻、45-47、2013)

複合機能フィルムを得るために広く利用されているラミネート成形法においては、従来成形後のフィルムを30～40℃で24～72時間静置して接着剤を硬化させるエージング工程が必須であった。我々はラミネートフィルムを構成するポリエチレン (PE) に接着剤硬化促進物質を配合することでエージング工程を省略もしくは大幅に短縮可能であることを見出し、「エージング不要 PE」を開発した。「エージング不要 PE」を使用することで、ラミネートフィルムの製造コスト削減や製品納期の短縮等が期待できる。また、「エージング不要 PE」は、既存の製造設備や材料をそのまま使用できるためフィルムの製造工程には影響を及ぼすことなく、接着剤の銘柄や外部の環境 (気温等) によらず効果を発揮する。

A soluble Thermally-Stable Organic Semiconductor Material for Field-Effect Transistors.

福田 貴、渡辺真人、羽村 敏

東ソー研究・技術報告 (第57巻、9-12、2013)

溶液プロセスに対応した新規塗布型有機半導体材料 TS-5 を開発した。TS-5 は種々の芳香族系溶媒への溶解性を示すと共に、DSC 測定の結果 190℃に融点由来のピークのみが観察されることから高い耐熱性を有している。

TS-5 を有機半導体層とした BG/TC 型構造の素子作製を行った。Si/SiO₂ 基板上に大気下で TS-5 トルエン溶液を全面にドロップキャストで有機半導体層を製膜し、その後、チャンネル W/L = 500 μm/15-20 μm の金電極を真空蒸着により形成した。大気下における評価の結果、TS-5 は p 型半導体として動作し移動度 1.27cm²/Vs、V_{th} = -22.1V、on/off = 3.6 × 10⁷ と優れた特性を示した。また、この素子を 150℃/15 分熱処理したが特性の低下はみられなかった。

TS-5 結晶薄膜解析のために XRD 測定を行ったとこ

ろ、12次までの回折ピークが観察されるため高い結晶を有しており、結晶のc軸は基板に対して垂直で、ab面は基板に対して平行であることがわかった。次にAFM、顕微鏡観察から数百 μm もの幅広い平滑な結晶表面を有し、さらにXRD測定から得られた面間隔 $d = 17.8\text{\AA}$ に相当するステップ高さ1.8nmが観察された。今後はさらなる特性の向上と共に種々の印刷方法対応に向け検討を推し進めていく。

エージング工程の不要なラミネート用ポリエチレン

西尾省治、逸見隆史、幸田真吾

コンバーテック 2014年9月号

複合機能フィルムを得るために広く利用されているラミネート成形法においては、従来成形後のフィルムを30～40°Cで24～72時間静置して接着剤を硬化させるエージング工程が必須であった。我々はラミネートフィルムを構成するポリエチレン(PE)に接着剤硬化促進物質を配合することでエージング工程を省略もしくは大幅に短縮可能であることを見出し、「エージング不要PE」を開発した。「エージング不要PE」を使用することで、ラミネートフィルムの製造コスト削減や製品納期の短縮等が期待できる。また、「エージング不要PE」は、既存の製造設備や材料をそのまま使用できるためフィルムの製造工程には影響を及ぼすことなく、接着剤の銘柄や外部の環境(気温等)によらず効果を発揮する。

計装バルブの異常診断への取り組みについて

早田佳文

アロマティックス、66、23-28 (2014)

計装バルブの異常の度合いを定量的に確認するのは難しく、従来より分解点検が唯一の点検方法であり、分解せずとも異常の度合いを把握する診断というものはない。しかし近年になり、調節バルブは診断機能付きのバルブポジションを取り付けることでこの診断ができるようになった。一方、オンオフバルブについては診断機能付きの計装機器は現在存在していない。今回、バルブの作動時間を長期間監視することでバルブの異常の度合いを定量的に確認できる仕組みの開発・試行を行った。試行データから、異常が起きていないバルブの作動時間に変化はなく、スケール固着のように徐々に進行していく事象については作動時間が徐々に増加していくことが確認でき、異常の度合いを作動時間で定量的に表現できることが判った。

Effect of crystal size and surface modification

of ZSM-5 zeolites on conversion of ethanol to propylene

Y. Takamitsu, K. Yamamoto, S. Yoshida, H. Ogawa, T. Sano

Journal of Porous materials, 21, 433-440 (2014)

結晶径30nmの微細ZSM-5ゼオライト(Si/Al=20)を用いて、エタノールからのプロピレン合成を検討した。結晶を小さくすることでコーキングが抑制され、触媒寿命が長くなった。一方でプロピレン選択率は一般的なZSM-5(2 μm)よりも低く、触媒外表面における非選択的反応が示唆された。外表面を純シリカZSM-5の薄膜で被覆したところ、触媒寿命は維持したままプロピレン選択率が向上した。

リチウム二次電池用マンガン・ニッケル系正極材料

岡田昌樹

(株)技術情報協会・次世代蓄電池の最新材料技術と性能評価

リチウムイオン二次電池用マンガン・ニッケル系正極材料に関して、層状岩塩構造材料、スピネル構造材料、固溶体系材料の開発経緯と現状についてレビューした。層状岩塩構造材料に関しては結晶構造と性能の関係について、スピネル構造材料に関しては高電圧発生メカニズムについて、固溶体系材料に関しては現状の課題と今後の展望について解説した。

重縮合ポリウレタンの合成と性質

秋山映一*、手塚基文*、前浜誠司、蒲原隆夫

高分子論文集(70(10)、550-558、2013)

ポリウレタンの製造プロセスにおける環境負荷をより小さくするために、また分子設計の自由度を高くするために重縮合によるポリウレタンの合成を検討した。モデル反応での条件検討の結果、150°Cで減圧下、二マレイン酸チタンを触媒に用いることで、エトキシ基を脱離基とするカルバメート交換反応が効率よく進行することがわかった。この反応条件下、AB型モノマーのエチル ω -ヒドロキシアルキルカルバメートとポリテトラメチレングリコールとの重縮合を行い、ウレタンオリゴマーを合成した。続いてヘキサメチレンジイソシアネートで鎖延長することによってポリウレタンを合成した。その結果、ウレタン結合密度が同等であってもハードセグメントの炭素数の違いによりエラストマー特性が異なり、炭素数が偶数では比較的固いポリマーが、奇数では比較的柔軟なエラストマーが得られることがわかった。

環境対応型アミン触媒 RZETA

鈴木孝生
化学経済

PU フォームの製造に用いられるアミン触媒の問題点として、フォーム中に残留する触媒成分によって発生する臭気や他材料への汚染性が挙げられる。近年、安全性や環境面の配慮から、VOCの一因となるPUフォームからの揮発するアミン触媒の低減が要求されている。その課題に対し、強樹脂化活性と揮発性アミン削減を両立可能な反応型触媒 (RZETA) を開発した。本稿では、『匠の技生かす、機能性化学品』という特集記事として、RZETAの概要と、今後の事業展開を解説した。

酸素 PSA 用 LiLSX 吸着剤の開発およびその生産技術の開発

平野 茂

Adsorption News

酸素 PSA において、分離性能の重要な因子である有効窒素吸着量と各種カチオンの分極能に関する評価を行い、Li カチオンが酸素 PSA において、最適なカチオンであることを明らかとした。更に、LiLSX ゼオライトの構造解析から、窒素の吸着サイトはサイトⅢのリチウムであること、LSX ゼオライトは X、Y 型ゼオライトに比べてサイトⅢのリチウム個数が最大となり、窒素吸着容量が増大することを明らかとした。商用の酸素 PSA 装置では、吸着剤は成形体として使用されるため吸着速度に優れることが重要である。成形体のマクロ細孔構造と PSA 性能に関する解析から、マクロ細孔の物質移動抵抗が律速であること、マクロ細孔の平均細孔直径が PSA 性能に影響することを明らかとした。

需要拡大するポリウレタンの技術と市場

(【技術編 第3章 副資材】のみを担当執筆)

徳本勝美

需要拡大するポリウレタンの技術と市場、p26-43、(2014) (発行所：株式会社シーエムシー出版)

ポリウレタン樹脂の製造における副資材 (触媒、整泡剤、発泡剤) については、主に環境問題対策のため、様々な改良が行なわれている。最近の技術動向を紹介しながら、各種副資材の特性と用途に合わせた選定のポイントを解説。

架橋の反応・構造制御と分析 事例集

木曾浩之

株式会社技術情報協会

ポリウレタン触媒の役割と機能について解説。また、アミンエミッション低減触媒 (RZETA, RX シリーズ)、難燃性改良触媒 (TR シリーズ) も紹介。

触媒の設計・反応制御 事例集 (アミン触媒を用いたウレタンポリマー合成)

木曾浩之

(株)技術情報協会

ポリウレタン触媒の役割と機能、アミンエミッション低減触媒 (RZETA, RX シリーズ) について解説。

Zero Emission Polyurethane Catalyst

- Reactive Strong Gelling Amine -

鈴木孝生

東ソー研究・技術報告 (第57巻、13-21、2013)

強樹脂化活性と揮発性アミン削減を両立する反応型触媒 (RZETA) を開発した。本稿では、軟質スラブ、軟質モールド各処方における RZETA の優位性や泡化触媒との併用効果等を他のアミン触媒と比べて解説した。

新規パラジウム回収剤 パラジウムの高選択的分離と回収

増田隆洋、須藤幸徳、服部正寛、平野 茂

東ソー研究・技術報告 (第57巻、55-57、2013)

パラジウム (Pd) を高選択的に分離・回収する新規 Pd 回収剤 (吸着剤、脱着剤) を開発した。本剤を用いれば、各種金属の混合水溶液から低濃度の Pd を高選択的かつ高効率に回収できる。

リサイクルポリマーブレンド系の UV 劣化特性について

八尾 滋*、富永亜矢*、関口博史*、高取永一

日本レオロジー学会誌、42(1)、61-64 (2014)

バージンポリプロピレン (PP) にプレ・コンシューマー PP をブレンドした、厚み 3mm の引張試験片の破断に要するエネルギー (EB) は、ブレンド比率にはあまり依存しなかった。一方、UV 照射 (12 時間) を施すと、ブレンド比率と比例した。また、液体窒素中で試験片を破断した断面を観察すると、プレ・コンシューマー PP やそれをブレンドした試験片にはバージン PP では観察されなかった、鱗状破断面が観察できた。プレ・コンシューマー PP の高次構造は、バージン PP と異なっていることが確認できた。

リサイクル高密度ポリエチレンの材料特性の平均分子量依存性

高取永一、志村尚俊、八尾 滋*、進藤善夫*

日本レオロジー学会誌、42(1)、39-43 (2014)

高密度ポリエチレン (HDPE) 製ペットボトルのキャップからマテリアルリサイクルした材料の密度、メルトインデックス、ハイ・ロードメルトインデックス、引張試験での降伏応力、破断伸びのカタログ物性の分子量依存性がバージン HDPE による検討例と一致することを実証した。

プレコンシューマリサイクルポリプロピレンの高度再生技術

富永垂矢*、関口博史*、中野涼子*、八尾 滋*、高取永一

高分子論文集、70(12)、712-721 (2013)

バージン品と比較すると、リサイクル樹脂の物性値が劣る。従来、この原因は化学劣化によるものと考えられてきた。しかしながら、最近筆者らは、プレコンシューマポリプロピレンが分子物性的に化学劣化していないにも関わらず、成形品の内部構造が大きく異なり、薄膜物性が劣ることを見いだした。このプレコンシューマポリプロピレンに対し、種々の熱的な処理を施すことで、バージン品類似の物性値を引き出すことができることを見出した。これはリサイクル樹脂の高度再処理方法として、有望である。

リサイクル高密度ポリエチレンの引張特性、モルフォロジー及びレオロジー特性

高取永一、志村尚俊、安達孝幸、八尾 滋*、進藤善夫*

日本レオロジー学会誌、42(1)、45-49 (2014)

高密度ポリエチレン (HDPE) 製ペットボトルのキャップからマテリアルリサイクルした材料について、薄膜の機械特性、熔融レオロジー特性、TEM によるモルフォロジー観察を行った結果を示した。

カタログ物性ではリサイクル HDPE とバージン HDPE は同等であるが、薄膜化するとリサイクル HDPE の引張破断に要するエネルギー (E_B) は激減することを見出した。ポリプロピレンで見出されたように、 $\log(E_B)$ と UV 照射時間の関係を調べると、時間にシフト因子を乗ずると同じ関係を得ることを確認した。またリサイクル HDPE の熔融粘弾性では温度時間換算に際し、UV 劣化させたバージン HDPE と同様に縦シフトを要することを確認した。

PS 単分子鎖の溶液中のサイズと溶媒除去後のサイズの関係

高取永一、松本良憲、安達孝幸、岡崎玲子*

日本ゴム協会誌、87(6)、246-251 (2014)

溶液中から溶媒を除去して得られる単分子固体粒子の径 D はある分子量までは分子量の 0.6 乗に依存した。べき数 0.6 は溶液中の分子サイズとの関係と同じであった。しかし、ある分子量以上では、 D は分子量の 0.33 乗に依存するようになった。すなわち、分子量が高いとき、より高分子鎖がシュリンクした状態になると考えられる。その際、溶液中の回転自乗半径の平方根 R_g と単分子粒子の径 D の分布は同じと考えてよい結果を得た。分子量がある程度高くなると、溶液中で R_g が分子量の 0.6 乗に比例する状態であっても、低分子量の場合よりも高分子鎖がシュリンクしやすい状態で溶液中に存在しているのではないだろうか。

Chiral N-Fluorodibenzenesulfonimide Analogues for Enantioselective Electrophilic Fluorination and Oxidative Fluorination

C.-L. Zhu*, M. Maeno*, F.-G. Zhang*,

T. Shigehiro, T. Kagawa, K. Kawada, N. Shibata,

J.-A. Ma*, D. Cahard*

Eur. J. Org. Chem., 29, 6501-6505 (2013)

光学活性 1,1'-ビ-2-ナフトール (光学活性 BINOL) から誘導することにより、光学活性 N-フルオロビススルホンイミド誘導体を調製した。得られた光学活性 N-フルオロビススルホンイミド誘導体を用い、 β -ケトエステル類の α -位に不斉フッ素化を行ったところ、 $\sim 76\%$ ee の光学純度で、光学活性 α -フルオロ- β -ケトエステル類を得た。

Asymmetric Mannich reaction between (S)-N-(tert-butanesulfinyl)-3,3,3-trifluoroacetaldimine and malonic acid derivatives. Stereodivergent synthesis of (R)- and (S)-3-amino-4,4,4-trifluorobutanoic acids

N. Shibata*, T. Nishimine*, N. Shibata*,

E. Tokunaga*, K. Kawada, T. Kagawa, J. L. Acena*,

A. E. Sorochinsky*, V. A. Soloshonok*

Org. Biomol. Chem., 12, 1454-1462 (2014)

トリフルオロアセトアルデヒドから誘導される光学活性トリフルオロメチル tert-ブチルスルフィンイミドとマロン酸エステル誘導体との Mannich 反応において、有機塩基触媒又は有機金属触媒を使い分けることにより、絶対配置の異なる 2 種の光学異性体を高光学純度で調製した。さらに、得られた生成物を、加水

分解、脱炭酸、脱保護を行うことにより、絶対配置の異なる2種の光学活性トリフルオロメチル基含有β-アラニン誘導体を得た。