

## 投稿論文要旨 2015年10月1日～2016年9月30日

### Successful Treatment with 4-Phenylbutyrate in a Patient with Benign Recurrent Intrahepatic Cholestasis Type 2 Refractory to Biliary Drainage and Bilirubin Absorption

H. Hayashi\*, S. Naoi\*, Y. Hirose\*, Y. Matsuzaka\*, K. Tanikawa\*, K. Igarashi, H. Nagasaka\*, M. Kage\*, A. Inui\*, H. Kusuhara\*

Hepatol. Res. 46(2), 192-200 (2016)

胆汁酸塩輸出ポンプ (BSEP) をコードする遺伝子の変異によっておこる再発性肝内胆汁うっ滞タイプ2 (BRIC2) に対する4-フェニル酪酸 (4PB) のドラッグリポジショニングによる難治性掻痒に対する治療介入試験を実施した。一日あたり500ミリグラム/kgの用量での治療により肝機能検査及び掻痒が著しく改善し、重篤な副作用は観察されなかった。しかし、4PB療法の停止後1.5ヵ月以内に症状の再発が確認された。

### Serum Autotaxin Levels Are Associated with Proteinuria and Kidney Lesions in Japanese Type 2 Diabetic Patients with Biopsy-proven Diabetic Nephropathy

M. Shimizu\*, K. Furuichi\*, T. Toyama\*, J. Yamahana\*, R. Ohkawa\*, K. Igarashi, J. Aoki\*, S. Kaneko\*, Y. Yatomi\*, T. Wada\*

Intern. Med. 55(3), 215-221 (2016)

糖尿病性腎症を有する2型糖尿病患者において、血清オートタキシン (ATX) のレベルと臨床的、病理学的各パラメーターとの関連性を検討した。多変量線形回帰分析の結果、血清ATXレベルと尿タンパク質間に独立因子として抽出され、血清ATXレベル高値群では高度なびまん性病変、結節性病変および細動脈硝子様変性症を示した。しかし血清ATXレベル高値群でも必ずしも腎複合イベントの増加との関連性は認めず。血清ATXレベルは腎予後の予測指標であることが確認されなかった。

### Plasma Concentration of Serotonin is a Novel Biomarker for Coronary Microvascular Dysfunction in Patients with Suspected Angina and Unobstructive Coronary Arteries.

Y. Odaka\*, J. Takahashi\*, R. Tsuburaya\*, K. Nishimiya\*, K. Hao\*, Y. Matsumoto\*, K. Ito\*, Y. Sakata\*, S. Miyata\*, D. Manita, Y. Hirowatari\*,

H. Shimokawa\*

European Heart Journal, online (Oct 2), 2016, doi: 10.1093/eurheartj/ehw448

冠微小血管障害 (CMD) 診断の重要性は高まっており、信頼性の高いバイオマーカーの開発が望まれている。我々は、狭心症が疑われまた冠動脈に閉塞のないCMD患者における血漿中セロトニン濃度の潜在的有用性を評価した。冠攣縮性狭心症 (VSA) と非VSA群との間でセロトニン濃度の統計学的な優位差は認められなかったが、CMD群は、非CMD群と比較してセロトニン濃度が優位に高値であった。CMDを伴ったVSA群が最もセロトニン濃度が高値であった。またセロトニン濃度は、冠血管抵抗性のマーカーであるTIMIフレームカウント法と有意な正の相関が確認された。血漿中のセロトニン濃度は、狭心症が疑われまた冠動脈に閉塞のない患者におけるCMDの有用なバイオマーカーとなる可能性を示唆した。

### Effect of Dietary Modification by Calorie-Restriction on Cholesterol Levels in Lipoprotein(a) and Other Lipoprotein Classes.

Y. Hirowatari\*, D. Manita, K. Kamachi\*, A. Tanaka\*  
Annals of Clinical Biochemistry, online (Sep 16), 2016, doi:10.1177/0004563216672247

食習慣は、心疾患イベント発症リスクである肥満に強く関与する。本研究では、肥満インデックスやフラミンガムリスクスコアを用いて、カロリー制限によってLipoprotein(a)およびその他のリポ蛋白分画がどのように変化するかを評価した。摂取カロリーの30%以下に脂質を制限し、食事制限を6か月間実施した60名の女性を対象とした。BMI、腹囲、インスリン抵抗性、心疾患イベントリスク、総コレステロール、LDLコレステロール、IDLコレステロールは、カロリー制限により優位に低下傾向が認められた。一方で、Lipoprotein(a)の蛋白量やコレステロール量はカロリー制限により有意に増加傾向が認められた。

### イオン交換クロマトグラフィーによるリポ蛋白分析システムの基礎的評価および臨床的有用性

佐藤 亮\*, 阿部美佐子\*, 齋藤正二\*, 小池 優\*, 真仁田大輔, 廣渡祐史\*, 吉田 博\*  
臨床病理, 63(9), 1023-1028 (2015)

低比重リポ蛋白質 (LDL) や超低比重リポ蛋白質

(VLDL) 中のコレステロールが脂質異常症、糖尿病、慢性腎疾患などの心血管病発症リスクの高い患者のリポ蛋白プロファイルを管理する上で有用な指標になると考えられている。

陰イオン交換クロマトグラフィー法を原理とする自動リポ蛋白分析計 HLC<sup>®</sup>-729LP II の基礎的評価および 2 型糖尿病患者における臨床的有用性を報告した。

#### 全自動化学発光酵素免疫測定装置 AIA-CL2400 の開発

葛永暁男、山岸茂夫、高橋 実、吉田聖史

東ソー研究・技術報告 (第 59 巻、41-45、2015)

AIA システムの基本コンセプトである「All-in One 凍結乾燥試薬」を維持しつつ、化学発光、磁性微粒子、2 ステップ法を基本測定系とする高感度、迅速測定可能な大型装置 AIA-CL2400 を開発した。本装置は 15 分での迅速報告を実現し、共通試薬の自動調液および試薬冷蔵保存機能を備え、校正試薬の自動測定およびマスターカーブに対応、日常点検の予約機能を搭載することで、ユーザビリティの向上を実現した。

#### 自動遺伝子検査装置 TRCReady<sup>®</sup>-80 の開発

伊澤祐一

東ソー研究・技術報告 (第 59 巻、47-50、2015)

TRC 法を用いた新形態の遺伝子検査試薬に対応する自動遺伝子検査装置 TRCReady<sup>®</sup>-80 を開発した。本装置が、結核菌群 rRNA 検出試薬 TRCReady MTB および MAC rRNA 検出試薬 TRCReady MAC にて十分な検査性能を示すことを確認した。また本装置は、核酸精製から検出までの操作を自動化するとともに、2 項目同時測定にも対応している。

#### 東ソー自動グリコヘモグロビン分析計 HLC-723G11<sup>®</sup> の開発

中澤裕二、村上桌司、松野隆則、河村真成

東ソー研究・技術報告 (第 59 巻、51-56、2015)

自動グリコヘモグロビン分析計 HLC-723G11 を開発した。本装置は、1 検体あたりの測定時間が 30 秒、毎時 120 検体の処理が可能であり、HbA1c 値の同時再現性および日差再現性は CV1.0% 以下と、高速かつ高精度な HbA1c 測定が可能な装置である。また、前モデルの G8、G9 とともに高い相関性を保持しており、修飾ヘモグロビンや総ヘモグロビン量の影響を受けず、正確な HbA1c 値が得られる。

#### 新規機能性 TOYOPEARL イオン交換グレードの開発

荒木康祐、中村孝司

東ソー研究・技術報告 (第 59 巻、57-61、2015)

バイオフィン向け液体クロマトグラフィー用充填剤としてアニオン交換体 TOYOPEARL NH<sub>2</sub>-750F と、カチオン交換体 TOYOPEARL Sulfate-650F を開発した。これらの充填剤は従来品にない新しい機能（塩耐性、ユニークな選択性など）を有しており、バイオ医薬品の精製効率・生産性の更なる改善に寄与することが期待される。

#### 微細孔への細胞トラップ技術を利用した血中循環がん細胞検出・解析技術のご紹介

二見 達

BIO Clinica, 31(1), 49-54 (2016)

がん早期診断事業の創出を目指して、血中循環がん細胞 (CTC: Circulating Tumor Cell) の検出技術を開発した。検出プロセスとして、①血液前処理、②誘電泳動力を利用した微細孔への細胞トラップ、③ CTC の標識と検出、④ CTC の採取と遺伝子解析の 4 工程の解説と、試作した CTC 検出システムを紹介した。

#### 転移性乳がん患者からの血中循環がん細胞の検出と 1 細胞遺伝子解析

森本篤史、飯嶋和樹、最上聡文、秋山泰之、片山晃治、二見 達

東ソー研究・技術報告 (第 59 巻、3-10、2015)

がん早期診断事業の創出を目指して、血中循環がん細胞 (CTC: Circulating Tumor Cell) の検出技術を開発した。①血液前処理、②誘電泳動力を利用した微細孔への細胞トラップ、③ CTC の標識と検出、④ CTC の採取の 4 工程から構成される CTC 検出システムを用いた転移性乳がん患者末梢血液からの CTC 検出と 1 細胞ごとの遺伝子解析結果を報告した。

#### Development of a liquid organosilane precursor, TG-4E, for high gas barrier film

千葉洋一、徳久賢治

東ソー研究・技術報告 (第 59 巻、63-65、2015)

プラズマ励起化学気相成長法 (PECVD 法) によりハイガスバリア膜を製膜するための前駆体である TG-4E を開発した。得られたガスバリア膜は無色透明で屈曲可能であり、3 層積層したガスバリア膜についてガスバリア性能の指標である水分透過率 (WVTR) を温度 40℃・湿度 90% 条件下で測定した結果、 $4.1 \times 10^{-5} \text{g/m}^2/\text{day}$  を達成した。

## 新規透明電極用スパッタリングターゲット材料の開発

秋池 良、土田裕也、召田雅実、倉持豪人

東ソー研究・技術報告 (第59巻、67-70、2015)

近年、スマートフォン等の高性能化が進み、タッチパネルに用いられる各種材料への要求も一段と厳しくなってきた。タッチパネル用透明電極材料には、主に酸化スズ添加酸化インジウム (ITO) 膜が用いられてきたが、ITO 膜は低抵抗と高透過率を両立するために150°C以上のプロセス温度が必要となる。近年の新たなタッチパネル構造では、フィルム基板を用いたり、液晶を封じたセルに直接成膜する必要があり、透明電極材料の成膜プロセス温度は現行より低温でなければならない。さらに、センサー部分は、人間の目に認識されてはいけないため、可視光領域で高い透過率が必要であり、膜厚は20~50nm程度に抑えねばならない。このような課題を解決するため、現行よりも低温プロセスで、十分に低い電気抵抗と高い可視光透過性を、膜厚20~50nm程度の超薄膜で両立可能な新規透明電極用酸化インジウム系ターゲット材料の開発を行った。その結果、現在用いられているITO膜と比較して、低温プロセスで低抵抗化が可能であり、その抵抗値は7~10インチサイズのタッチパネルに適用可能な100Ω/□を下回る電気抵抗を示した。さらに光学特性として、可視光領域においてITO膜と同等の高い透過率を示した。また、電気抵抗の耐久性についても現行のITO膜と同等であり、高い安定性を有している。本開発ターゲットは、新たなタッチパネル構造への適用に加え、有機基材を用いた電子機器全般での使用が期待される。

## Effects of substrate surface composition and deposition temperature on deposition of flat and continuous Ru thin films

H. Chiba, M. Hirano\*, K. Kawano, N. Oshima, H. Funakubo\*

J. Ceram. Soc. Jpn., 124(6), 694-696 (2016)

bis(2,4-dimethylpentadienyl) ruthenium [Ru(DMPD)<sub>2</sub>]-O<sub>2</sub>の系において、製膜温度200, 210, 230°C条件でパルス有機金属化学気相成長法 (パルスMOCVD法)によりSiO<sub>2</sub> (native oxide) / (001)Si, HfSiON/SiON / (001)Si, HfO<sub>2</sub>/SiON / (001)Si基板上にルテニウム薄膜を作製した。成膜前の成膜遅延時間 (インキュベーションタイム) が成膜温度に強く依存する事が確認された。また、AFMによって測定したルテニウム膜の平均表面粗さRaについて、SiO<sub>2</sub> (native oxide) / (001)Si基板およびHfSiON/SiON / (001)Si基板上に製膜

したルテニウム薄膜のRaは製膜温度に対する依存性が小さいにもかかわらず、HfO<sub>2</sub>/SiON / (001)Si基板上に製膜したルテニウム薄膜のRaは非常に強い成膜温度依存性を示すことを明らかにした。さらに、HfO<sub>2</sub>/SiON / (001)Si基板上に製膜したルテニウム薄膜の粒径がSiO<sub>2</sub> (native oxide) / (001)Si基板のルテニウム薄膜の粒径よりも大きい事がAFM測定結果より明らかであった。連続なルテニウム膜となる最低の膜厚については、製膜温度200°Cから230°Cの範囲において基板依存性がほとんど見られなかった。これらの結果より、平坦で連続なルテニウム薄膜を作製する際の基板の種類及び成膜温度の影響が明らかとなった。

## 東ソー・血中循環がん細胞検出技術のご紹介

二見 達

細胞48(5)、238-241 (2016)

細胞(7)、331-334 (2016)

がん早期診断事業の創出を目指して、血中循環がん細胞(CTC: Circulating Tumor Cell)検出技術を開発した。検出プロセスとして、①血液前処理、②誘電泳動力を利用した微細孔への細胞トラップ、③CTCの標識と検出、④CTCの採取と遺伝子解析の4工程の解説と、試作したCTC検出システム及び1細胞ごとの遺伝子解析結果を紹介した。

Low temperature MOCVD of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dielectric thin films from Ta[NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>][OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>3</sub> and O<sub>2</sub>

H. Chiba, K. Tada\*, T. Furukawa, T. Yamamoto, T. Yotsuya, N. Oshima, H. Funakubo\*

J. Ceram. Soc. Jpn., 124(5), 510-514 (2016)

Ta[NCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>3</sub>-O<sub>2</sub>, Ta[NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>][OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>3</sub>-O<sub>2</sub>, Ta(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>5</sub>-O<sub>2</sub>の3つの系において、製膜温度155-400°C条件で有機金属化学気相成長法(MOCVD法)によりSiO<sub>2</sub>及びPt/TiOx/SiO<sub>2</sub>/Si基板上にTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>膜を作製した。Ta[NCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>3</sub>-O<sub>2</sub>, Ta[NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>][OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>3</sub>-O<sub>2</sub>の製膜速度は基板種によらずほぼ同等であり、今回の成膜温度範囲においては全ての温度でTa(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>5</sub>-O<sub>2</sub>の製膜速度よりも大きかった。Pt/TiOx/SiO<sub>2</sub>/Si基板上に製膜温度200°CでTa[NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>][OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>3</sub>-O<sub>2</sub>より作製したTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>膜および成膜温度300°CでTa(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>5</sub>-O<sub>2</sub>より作製したTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>膜の誘電特性に関する評価も行った。結果、Ta[NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>][OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>3</sub>-O<sub>2</sub>より作製したTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>膜はTa(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>5</sub>-O<sub>2</sub>より作製した膜と比較して100°C成膜温度が低いにも関わらず、リーク電流密度が低く、同等の比誘電率を示した。

### 均一な特性を有する有機トランジスタアレイ

福田憲二郎<sup>\*</sup>、熊木大介<sup>\*</sup>、時任静士<sup>\*</sup>、福田 貴、  
渡辺真人

東ソー研究・技術報告 (第 59 巻、11-17、2015)

プリントドエレクトロニクスを実用化するには、電気性能の均一性の改善が大きな課題として一般的に知られている。しかし、多くの素子において高い電気性能と高い均一性を両立させることは困難であった。本論文では、非常に均一で高い電気性能を持つ印刷された有機薄膜トランジスタ (TFT) アレイの作製に関して報告する。有機 TFT は、半導体層にジチエノ[2,3-d;2',3'-d']ベンゾ[1,2-b;4,5-b']ジチオフェン (DTBDT-C6) を用い、ディスペンサー装置により半導体溶液をソース/ドレイン電極上に印刷した。DTBDT-C6 溶液の液滴量・吐出位置を印刷システムにより制御し、着液後の溶液の流れをバンクとソース/ドレイン電極により規定することで、大きな単一ドメインの結晶が再現性良くチャンネルに沿って成長した。1.9cm<sup>2</sup>/V·sec の高移動度のみならず、プラスチック基板上の 100 個のトランジスタの電気性能が極めて高い均一性を示した。最も注目すべき結果は、閾値電圧の標準偏差が極めて小さいことであった。

### Platelet Adhesion on Films of Poly(vinylene carbonate) and Its Derivatives

H. Matsuno<sup>\*</sup>, R. Tsukamoto<sup>\*</sup>, Y. Kaneshiro,  
S. Yamada, and K. Tanaka<sup>\*</sup>

Chem. Lett., 45, 913-915 (2016)

ポリビニレンカーボネート (PVCA) をバルクラジカル重合により合成し、誘導体となるポリ ( $\beta$ -ヒドロキシビニル-N-カルバメート) (PHCs) を PVCA のアミノリシス反応によって合成した。PVCA と PHCs をシリコン基板上にスピンコートし、これらの膜表面のポリマーの凝集状態と、膜上における血小板粘着挙動を観察した。様々な PHCs 膜上における血小板の粘着数と活性化程度は、表面もしくは界面の自由エネルギーと強く相関したが、PVCA 膜には当てはまらなかった。

### ポリフェニレンサルファイドにおける新グレードの開発

春成 武

東ソー研究・技術報告 (第 59 巻、71-75、2015)

JETI (第 64 巻第 8 号、61-65、2016)

当社の PPS 樹脂<サスティール>の中から、射出成形により金属と PPS 樹脂との複合化を可能とする金

属接合 PPS グレード、および耐トラッキング PPS グレードについて紹介。金属接合 PPS グレードは長期信頼性が要求される部品にも適用できる可能性を見出した。耐トラッキンググレードについては、高強度グレードを開発し、既存の耐トラッキング PPS グレードに対し、ボルト締付強度を大幅に向上させることができた。

### ゼオライト合成技術に関する国内外の研究・開発動向 高光泰之

高機能ゼオライトの最新技術、第 3 章 (2015)

近年のゼオライト合成のトピックスを概説した。新規構造ゼオライト、リン系構造指向剤の利用、構造指向剤を用いない合成方法、ゼオライト水熱転換法、無溶媒合成、異種元素導入、アルミニウム位置制御、微細結晶などについて動向をまとめた。

### "Hydrothermal Conversion of Titanated FAU to AEI Zeolite and Its Enhanced Catalytic Performance for NOx Reduction"

N. Funase<sup>\*</sup>, T. Takata<sup>\*</sup>, N. Tsunoji<sup>\*</sup>, Y. Takamitsu,  
M. Sadakane<sup>\*</sup>, T. Sano<sup>\*</sup>

Adv. Porous Mater. 4, 62-72 (2016)

チタンを骨格に含む FAU 型ゼオライトを水熱転換することにより、Ti を骨格に含む AEI 型ゼオライトを合成した。脱硝反応において、得られた AEI 型ゼオライトは通常の AEI 型ゼオライトと同等の触媒性能を示した。更には通常の AEI 型ゼオライトよりも優れた耐熱性を有することが確認された。

### Synthesis of Fe-based BEA zeolites in fluoride media and their catalytic performance in the NH<sub>3</sub>-SCR of NOx

Y. Naraki, K. Ariga, T. Sano<sup>\*</sup>

Advanced Porous Materials, 4(2), 125-133 (2016)

アンモニアを用いた窒素酸化物 (NOx) の選択還元 (NH<sub>3</sub>-SCR) のための、低温活性に優れた新規な触媒を開発した。種々の Si/Fe 及び Si/Al 組成を持つ、鉄を骨格置換した  $\beta$  型ゼオライトをフッ化物含有溶媒中で合成し、その触媒活性を評価した。鉄骨格置換ゼオライトはいずれも高い触媒活性を示し、特に原料にアルミニウムを用いることなく合成した、Al フリーの鉄骨格置換ゼオライトは 700°C、20 時間の水熱耐久処理後も特異的に高い触媒活性を示した。これらの結果は、ゼオライト骨格への鉄の導入が NH<sub>3</sub>-SCR 反応における活性種の生成に効果的であることを示唆した。

### Nanosized CHA zeolites with high thermal and hydrothermal stability derived from the hydrothermal conversion of FAU zeolite

T. Takata\*, N. Tsunoji\*, Y. Takamitsu, M. Sadakane\*, T. Sano\*

Micropor. Mesopor. Mater., 225, 524-533 (2016)

耐熱性に優れた約 100nm の CHA 型ゼオライトを FAU 型ゼオライトからの水熱転換法により合成した。水熱合成温度を高くすると CHA 型ゼオライトの耐熱性が向上し、1000°C の熱処理の後でも結晶構造が維持されることが確かめられた。エタノール転換反応、脱硝反応の触媒性能も評価した。

### “One-pot synthesis of phosphorus-modified AEI zeolites derived from the dual-template method as a durable catalyst with enhanced thermal/hydrothermal stability for selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> by NH<sub>3</sub>”

Y. Kakiuchi\*, Y. Yamasaki\*, N. Tsunoji\*, Y. Takamitsu, M. Sadakane\*, T. Sano\*

Chem. Lett., 45, 122-124 (2016)

テトラエチルホスホニウムカチオンと、N,N-ジエチル-2,6-ジメチルピペリジニウムカチオンの混合物を用いて P 含有 AEI 型ゼオライトを合成した。カチオンの混合比により P 量が自在に調整できることを確認した。また脱硝触媒性能を評価し、高い触媒性能、高い耐熱性を有していることを確認した。

### Downsizing AFX zeolite crystals to nanoscale by post-milling recrystallization method

H. Yamada\*, T. Iida\*, Z. Liu\*, Y. Naraki, K. Ohara\*, S. Kohara\*, T. Okubo\*, T. Wakihara\*

Crystal Growth & Design, 16(6), 3389-3394 (2016)

ビーズミルを用いた粉碎、及び結晶化母液を用いた再結晶化により、ナノサイズ (< 100nm) の AFX 型ゼオライトを調整した。再結晶化では十分な結晶性を持つ AFX 型ゼオライトが得られた。ナノサイズ化によりイオン交換特性が向上したことを確認した。

### 厳しい環境下に使用可能な新型ジルコニアの開発に成功

松井光二

FC Report, 34(3), 106-110 (2016)

当社は、基礎研究からの知見を基に厳しい環境下でも使用可能な耐久性に極めて優れた最高性能のジルコニ

アを開発した。ニューセラミックスの一つである正方晶ジルコニア多結晶体は、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準安定相の正方晶が安定相の単斜晶へ相変態するため、力学特性が低下することが知られている。このジルコニア材料の本質的な欠点を、粉末製造技術と添加物効果を応用して微細組織を制御することにより克服できることを実証した。

### Fe species in isomorphously substituted Fe-based BEA zeolites for low-temperature selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub>

Y. Naraki, K. Ariga, H. Oka, H. Kurashige, T. Sano\*

Advanced Porous Materials, 4(2), 91-101 (2016)

Si/Al 及び Si/Fe の異なる種々の鉄骨格置換 βゼオライトをフッ化物含有溶媒中で合成し、粉末 X 線回折及び電子顕微鏡、ICP-AES、窒素吸着、<sup>27</sup>Al 及び <sup>29</sup>Si MAS NMR、XPS、拡散反射 UV-Vis、EPR によりゼオライト及び鉄の状態を解析した。アンモニアを用いた窒素酸化物 (NO<sub>x</sub>) の選択還元 (NH<sub>3</sub>-SCR) 反応の結果との関連性を考察した。NH<sub>3</sub>-SCR 反応において高い水熱耐久性を示す Al フリーの鉄骨格置換 βゼオライトは、700°C の水熱耐久処理後も高対称な孤立鉄イオン種を保持していることが EPR 測定における g ≈ 2.0 シグナルの挙動から明らかとなった。Fe/Al 比が 1 を超える組成では、骨格アルミニウムに由来するブレンステッド酸点が少ないことにより、骨格からの鉄の脱離が抑制され、高い触媒活性が維持されることが考えられた。

### Synthesis of phosphorus-modified small-pore zeolites utilizing tetraalkyl phosphonium cations as both structure-directing and phosphorous modification agents

Y. Yamasaki\*, N. Tsunoji\*, Y. Takamitsu, M. Sadakane\*, T. Sano\*

Micropor. Mesopor. Mater., 223, 129-139. (2016)

ホスホニウムカチオンを構造指向剤とすることで、種々の 8 員環ゼオライト (LEV, GIS, AEI, CHA) が合成できることを見出した。更にアンモニウムカチオン (N,N,N-トリメチル-1-アダマンチルアンモニウムカチオン) とホスホニウムカチオン (テトラエチルホスホニウムカチオン) を混合して用いることで、CHA 型ゼオライト中の P 量を容易に調整できることを確認した。P 含有 CHA 型ゼオライトは耐熱性と触

媒性能（脱硝反応）を評価し、高い耐熱性と高い触媒性能が示された。

### Synthesis of zirconium oxynitride in air under DC electric fields

N. Morisaki \*, H. Yoshida \*, K. Matsui,  
T. Tokunaga \*, K. Sasaki \*, T. Yamamoto \*  
Appl. Phys. Lett., **109**, 083104 (2016)

我々は、試料に制御電流を生じさせる DC 電場印加により、空気中で  $Y_2O_3$  安定化  $ZrO_2$  (YSZ) から Zr 酸窒化物 ( $Zr(N_xO_{1-x})$ ) の合成に成功した。YSZ が印加 DC 電場下で加熱されると、試料電流はフラッシュ焼結のフラッシュイベントと呼ばれる臨界温度で急激に増大した。フラッシュイベントで試料電流を一定に保持した後、臨界温度で試料を保持すると、YSZ は  $50V/cm$  で  $500mA$ 、 $1000^\circ C$  の最適条件で  $Zr(N_xO_{1-x})$  に変化した。 $Zr(N_xO_{1-x})$  は、HRTEM、EELS 及び EDS 法で確認した。酸化物を窒化物に変化させるには、還元条件下で過剰の酸素空孔を形成させることが必要である。我々のテクニックでは、試料に制御電流を供給させて酸化物→窒化物形成に必要な強力な還元条件を生み出した。

### RZETA<sup>®</sup> アミンエミッション・臭いを抑えたウレタン発泡触媒

藤原裕志

アロマティックス、68(新年号)、12-16 (2016)

環境対応型ウレタン発泡触媒「RZETA<sup>®</sup>」の特性を報告した。RZETA<sup>®</sup> はアミン分子内に水酸基を持ち、イソシアネートと反応することで、ウレタン骨格に固定化される。これにより、ウレタンフォーム製品からのアミンエミッション発生が抑制可能となる。これに伴い、RZETA<sup>®</sup> により製造したウレタンフォームは、既存アミン触媒よりも臭気が低減された。また、塩ビやポリカーボネートなどの他材に対する変色、汚染が抑えられた。今後、エミッション規制が高まっている自動車分野を中心に応用が期待できる。

### Novel Reactive Catalyst for Low-Emission Flexible Polyuretha

高橋亮平

PU Magazine International

多様な処方で「RZETA」が適用可能であることを示し、加えて強樹脂化能、低臭気、低アミンエミッション性など既存触媒に対する優位性を示した。

### 機能性ポリウレタンの最新技術

(第3篇「ポリウレタンの原料・副資材」第9章「触媒」及び第11章「発泡剤」)

徳本勝美

機能性ポリウレタンの最新技術 (株式会社シーエムシー出版)

触媒は、ポリウレタンフォーム製造において、硬化（発泡）速度だけでなく、フォームの流動性、発泡時のセルの安定性、フォーム物性等に大きな影響を与えるため、触媒の選択及びその使用量は極めて重要である。特に、ポリウレタンフォームの主用途である自動車、家具、建材の分野では、揮発性有機化合物 (VOC) の削減、環境負荷の小さい発泡剤への切換え等の大きな技術的課題があり、触媒に求められるニーズは多様化してきている。本稿では、最近の技術動向を紹介しながら、ポリウレタン触媒の特性と選定のポイントについて解説した。

一方、ポリウレタンフォーム用発泡剤としては、一般的に水、炭化水素、ヒドロフルオロカーボン (HFC) 等が使用されている。環境対応型の最新発泡剤に関する技術動向を含め、各種物理的発泡剤について解説した。

### Low-temperature degradation in yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystal doped with small amounts of alumina: effect of grain-boundary energy

K. Matsui, K. Nakamura \*, A. Kumamoto \*,  
H. Yoshida \*, Y. Ikuhara \*

J. Eur. Ceram. Soc., **36** [1], 155-162 (2016)

$1500^\circ C$  で焼結させた  $0-1.1mol\% Al_2O_3$  ドープ  $Y_2O_3$  安定化正方晶  $ZrO_2$  多結晶体 (Y-TZP) の微細組織と低温劣化 (LTD) の関係を調べた。 $0.12mol\% Al_2O_3$  ドープ品では  $Al_2O_3$  粒のない単一組織であり、 $0.54-1.1mol\%$  では  $Al_2O_3$  粒が観察された。 $0.12mol\%$  ドープ品の粒界には、アモルファスや第二相は存在せず、 $Y^{3+}$  と  $Al^{3+}$  が粒界近傍に偏析していた。 $140^\circ C$  で LTD 加速試験を行うと、正方晶→単斜晶 (T→M) 相変態速度は  $0.12mol\% Al_2O_3$  でかなり減少し、それ以降で  $Al_2O_3$  濃度の増加とともに僅かに増大した。この  $Al_2O_3$  ドープによる T→M 相変態の抑制効果は、 $Al^{3+}$  の粒界偏析による正方晶の粒界自由エネルギーの減少で合理的に理解される。

### The Impact of Amine Catalyst in Hydrohaloolefin Blown Rigid Polyurethane Foam Systems

Y. Sesoko, K. Tokumoto

## 2016 Polyurethanes Technical Conference

環境対応型次世代ポリウレタンフォーム発泡剤として、HFO（ヒドロハロオレフィン）が注目を集めている。しかしHFOはポリウレタン発泡用アミン触媒との高い反応性を有しており、これらを含むポリウレタンフォーム原料配合液が継時的に劣化するため、長期貯蔵が困難である。HFO含有原料配合液の貯蔵安定性が高いアミンとして、これまでに立体障害アミンや酸ブロックアミンが提案されてきたが、これらは触媒活性が低いため、ポリウレタン発泡の初期反応性に乏しかった。今回、新たな触媒デザインに基づき、HFO含有原料配合液の貯蔵安定性とポリウレタン発泡の初期反応性の両立が可能な新規触媒 TOYOCAT-SX50を開発した。

**The catalytic reaction mechanisms of isocyanurate formation catalyzed by potassium catalyst elucidated by computational chemistry.**

S. Murayama

PU Magazine International Issue05, 383-388 (2015)  
Gaussian09による量子化学計算を用いて、カルボン酸カリウム塩を触媒とするヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)のイソシアヌレート化反応のシミュレーションを行い、その反応機構を明らかにした。モデルとして酢酸カリウム存在下にHDIがイソシアヌレートに至る過程を詳細に計算し、エネルギー収支を求めた。この結果、HDIモノマーからイソシアヌレートに至るまで四つの素反応を経ることが分かった。これらの素反応のうち、最初のHDI分子と酢酸カリウムの反応が最大の活性化自由エネルギーをもつことが明らかとなった。

**Aufklärung des Reaktionsmechanismus der durch Kaliumsalze****katalysierten Isocyanuratbildung mittels Computerchemie.**

S. Murayama

PU Magazin (独) Issue04, 278-283 (2015)

同上

**高純度試薬の微量金属分析**

高田智明

微量金属分析とその前処理技術、株式会社 技術情報協会、175-184 (2015)

高純度試薬中の微量金属不純物を定量するための前処理方法を検討した。金属主成分を含まない高純度試薬

(超純水、塩酸、フッ化水素酸)は、前処理環境の評価、使用器具の洗浄、蒸発乾固による目的元素の濃縮によりppt (pg/g) レベルの定量下限を達成した。金属主成分を含有する水酸化ナトリウム水溶液は、主成分のナトリウムがICP-MS測定を妨害するため不純物の定量が困難であった。キレート樹脂または陰イオン交換樹脂を利用してナトリウム主成分を分離除去することにより、ppb (ng/g) レベルの不純物の定量が可能となった。

**再生ポリプロピレン製品のUV劣化特性と分子量**

高取永一、八尾 滋\*、志村尚俊

日本レオロジー学会誌 (第44巻(1号)、55-60 (2016))  
同等の再生及びバージンのプロピレン製の文具を用いた試験片に対して、UV照射と引張特性及びGPCによる分子量の関係を調べた。再生品は分子量が同等であっても、UV照射により引張特性が劣化しやすいことを示した。

**Trifluoroethoxy group as a leaving group for regioselective sequential substitution reactions of 5-trifluoromethylpyrimidine derivative with heteroatom nucleophiles**

T. Kagawa, D. Shigehiro, K. Kawada

Journal of Fluorine Chemistry, 179, 150-158 (2016)  
2,4-ビス(2,2,2-トリフルオロエトキシ)-5-トリフルオロメチルピリミジン(TFEFP)を原料とし、アミン類やアルコキシド類等の各種求核剤との反応を行うと、2-位の2,2,2-トリフルオロエトキシ基が選択的に置換されることを見出した。さらに得られた2-位が置換された生成物は、アルコキシド類との反応で、4-位の2,2,2-トリフルオロエトキシ基を他のアルコキシ基に置換可能で、TFEPが5-トリフルオロメチルピリミジン骨格の2-位及び4-位のそれぞれに異なる置換基を導入可能な化合物であることを見出した。

**Lewis Acid-Catalyzed Selective Mono-fluorination of Malonates Using Me-NFSI**

K. Fukushi\*, E. Tokunaga\*, Y. Sumii\*, T. Kagawa, N. Nagasaki, N. Shibata\*

Fluorine notes, 2 (2016)

Lewis酸存在下、N-フルオロピス(メタンスルホニル)イミド(Me-NFSI)をマロン酸エステル類に反応させることにより、フルオロマロン酸エステル類を中程度の収率で調製可能となった。フルオロマロン酸エス

テル類は、医薬薬に有用な含フッ素複素環の合成原料として用いられる。

**Methyl NFSI: atom-economical alternative to NFSI shows higher fluorination reactivity under Lewis acid-catalysis and non-catalysis**

K. Fukushi \*, S. Suzuki \*, T. Kamo \*, E. Tokunaga \*, Y. Sumii \*, T. Kagawa, K. Kawada, N. Shibata \*

Green Chem., 18, 1864-1868 (2016)

N-フルオロピス (メタンシルホニル) イミド (Me-NFSI) と N-フルオロピス (ベンゼンシルホニル) イミド (NFSI) のメチン類へのフッ素化速度の比較実験を行い、Lewis 酸存在下または非存在下で、Me-NFSI の反応が速く、また高収率でフッ素化が可能であることを見出した。

**Diffusion of Hydroxyl Groups in Silica Glass through the Binding Interface**

N. Sato \*, T. Yamamoto \*, N. Kuzuu \*, H. Horikoshi, S. Niwa \*

Jpn. J. Appl. Phys., 55, 02BC13 (2016)

OH 基濃度の異なるシリカガラスを接合し、900 ~ 1,150°C で熱処理した際の、接合界面近傍での OH 基の拡散挙動を解析した。拡散係数一定として計算すると、OH 基の拡散は理論値から外れることが分かった。拡散係数が OH 基濃度に依存すると仮定して解析を行った結果、拡散係数が OH 基濃度に比例すると仮定することで、理論値と測定値が一致することが明らかとなった。