

日本大学理工学部

一般教育教室彙報

第 114 号

目次

— 論文 —

有機ホスホン酸で表面修飾したアルミナ担持白金ナノ粒子触媒による水溶液中での
4-クロロフェノールの水素化脱塩素反応の促進効果 …………… 米田 哲也, 伊藤 賢一 …… 1

— 研究ノート —

化学実験のための臭気を低減し安全性を高めた新しいレーヨン合成法
…………… 石見 勝洋, 岡田 真紀, 村上 雅彦 …… 13

— 研究動向一覧表 — …………… 21

— 博士論文の概要 — …………… 27

— 重点配分の概要 — …………… 29

2023年10月

有機ホスホン酸で表面修飾したアルミナ担持 白金ナノ粒子触媒による水溶液中での 4-クロロフェノールの水素化脱塩素反応の促進効果

米田 哲也, 伊藤 賢一

(令和5年6月14日受理)

Enhanced Hydrodechlorination of 4-Chlorophenol in an Aqueous Solution Using Alumina-Supported Nano-Platinum Catalysts Modified with Organophosphonic Acids

By Tetsuya YONEDA, Ken-ichi ITO

(Accepted June 14, 2023)

1 はじめに

残留性有機汚染物質 (POPs) とは、動植物における代謝や環境上での分解が困難であるがゆえに、長期間の移動を經由して大気や土壌、人体等に蓄積する一部の有害な有機化合物である^{1, 2}。2001年、12種類の有機塩素化合物の製造または使用制限、排出削減、廃棄の際の適正化などをストックホルム条約において認定することが採択された³。現在、この対象物質は30種類まで増加して^{1, 2}、今後も追加が見込まれる。POPsには、泡消火剤や塗膜の平滑化などに用いられたペルフルオロオクタン酸 (PFOA) あるいはペルフルオロスルホン酸 (PFOS) の有機フッ素化合物およびその塩も含まれているが、その多くは農薬などによく利用されてきた有機塩素化合物であり、これらの処理は脱塩素化を介した無害化が必要とされる。POPsの代表例として、日本ではカネミ油症として大きく取り上げられたポリ塩化ビフェニル (PCBs) は2028年までに世界規模で撲滅することが決定されている³。

POPsの分解処理⁴には、例えば、焼却⁵、接触分解^{6, 7}、水熱分解⁸、超臨界水酸化⁴、メカノケミカル⁹、バイオレメディエーション¹⁰、電気分解¹¹さらに光分解¹²など様々な手法が利用されている。その中でも、我々はダイオキシン類というより毒性が高い副生成物を作成しない「還元的な接触分解法 (水素化脱塩素法: HDC法)」によるPOPsモデル化合物の無害化について取り組んできた。また、環境に優しい「水」を溶媒とした有機合成法の開発が発展しており、水中で機能する触媒設計も報告¹³⁻¹⁵されていることから、有害なPOPsを無害化する過程においても、環境負荷の大きい有機溶媒の使用は避けるべく

「水」を溶媒とする HDC 反応にも注目している。しかしながら、水素化脱塩素能を有する不均一系触媒（固体）では、白金系の遷移金属の微粒子を担体に高分散させる例が多く、また、担体では高比表面積をもつシリカ・アルミナ・チタンなどの無機系酸化物がよく利用される。これらの金属や酸化物の表面は親水性であるため極性の高い水が吸着しやすく、とくに金属表面に水が覆うことで反応基質である有機分子 POPs の吸着を阻害する。

例えば、シリカに担持した白金やパラジウム触媒を用いたとき、担体の表面に有機シランカップリング剤を修飾することで HDC 反応の触媒活性を大きく飛躍させた^{16, 17}。しかしながら、シランカップリング剤は加水分解による表面脱離も指摘されるため、より耐久性の高い触媒が求められる。そこで、溶媒界面で自己組織化する *n*-オクタデシルホスホン酸の性質を利用してシリカ表面に有機官能基が結合した Pd/SiO₂ 触媒を合成した。2.5 v/v% 水溶液中でのパラクロロフェノールの HDC 反応における触媒のターンオーバー数 (TON) は向上することを見出した¹⁸。ここでは、微細化した白金ナノ粒子が高分散した不均一系触媒の調整およびキャラクタリゼーションについて調査し、有機ホスホン酸がシリカよりも強く結合するとされる金属酸化物として、数種の酸化アルミニウム (アルミナ) を多孔質担体に用いた白金ナノ粒子触媒による POPs 類似化合物とした 4-クロロフェノールの HDC 反応を行い、有機ホスホン酸を触媒に付与した効果について報告する。

2 実験方法

2.1 試薬

4-クロロフェノール (MW: 128.56), フェノール (MW: 93.10) およびシクロヘキサノン (MW: 98.14) は東京化成工業 (株) 製を、蒸留あるいは再結晶にて精製してから用いた。蒸留水、エタノールおよびテトラヒドロフラン (安定剤不含) は、特級試薬を富士フィルム和光純薬 (株) から入手した。活性アルミナは MP Biomedicals 社製 (粒径: 32-63 μ m) を使用した。ヘキサクロロ白金酸 (IV) 六水和物 (H₂PtCl₆, FW: 517.91) は、三津和化学 (株) から、また *n*-オクタデシルホスホン酸 (C₁₈H₃₄P(=O)(OH)₂, 分子量: 334.48) は東京化成 (株) より購入した。さらに、12-アジドドデシルホスホン酸は SIKÉMIA 社製を用い、市販品の 5%-Pt/Al₂O₃ (以後、触媒 A とする) はシグマアルドリッチ合同会社より入手した。基質以外の溶媒、触媒および触媒原料は市販品を精製することなく使用した。

2.2 アルミナ担持白金触媒

2.2.1 Pt/Al₂O₃ 触媒 (触媒 A, B) の調整

触媒 A は、市販触媒をそのまま使用した。触媒 B は、それぞれ活性アルミナを担体として沈殿法^{19, 20}を改良・検討した条件で調整した。活性アルミナ (10 g) は 2 L の蒸留水に室温で浸し、この懸濁液に室温でヘキサクロロ白金酸 (IV) 六水和物 (1.10 g) を溶解した (1.07 mmol L⁻¹, pH<3)。これは担体に対して白金が 4wt% に相当する。1 mol L⁻¹ の

水酸化ナトリウム水溶液を滴下しながら pH7 とし、348–350 K の温度まで加熱し、適宜、pH7 を保持するように水酸化ナトリウム水溶液を加えながら攪拌を7時間継続した。放冷後、ろ液が中性 (pH7) になるまで純水とアセトンで洗浄およびろ過を行った後、室温で1日乾燥して触媒前駆体 (約 10 g) を得た。この触媒前駆体 (10 g) は電気炉で 2 K min^{-1} の昇温速度でゆっくりと加熱し、573 K で6時間さらに 673 K で6時間の2段階にて焼成した。引き続き、水素圧 0.5 MPa で水素を流しながら (流量 100 mL min^{-1}) 焼成物を 573 K で7時間の還元処理を行い、触媒 B を得た。

2.2.2 *n*-オクタデシルホスホン酸による担体の表面処理

触媒 A および B の表面上へ *n*-オクタデシルホスホン酸 (ODPA) を結合させる方法は、T-BAG (Tethering by Aggregation and Growth) 法²¹⁻²³を用いた。いずれの触媒 (1 g) も 423 K にて真空ポンプにより乾燥した後、100 mL フラスコに移して *n*-オクタデシルホスホン酸 (0.1 mmol)/テトラヒドロフラン (THF, 10 mL) 溶液中に浸漬した。溶液は THF が完全に蒸発するまで2日間空气中に放置した。THF は蒸発終了後においても *n*-オクタデシルホスホン酸が臨界ミセル濃度 (1 mmol L^{-1}) 以下に維持される量とした¹⁸。ガスフローユニットを備えた 100 mL の三口丸底フラスコに *n*-オクタデシルホスホン酸を含む触媒を加え、アルゴン気流中 (100 mL min^{-1})、413 K で加熱を14時間行うことで、それぞれの表面処理された触媒を得た (1 g)。Fig.1 に有機ホスホン酸がアルミナ表面に結合するイメージを示す²¹。

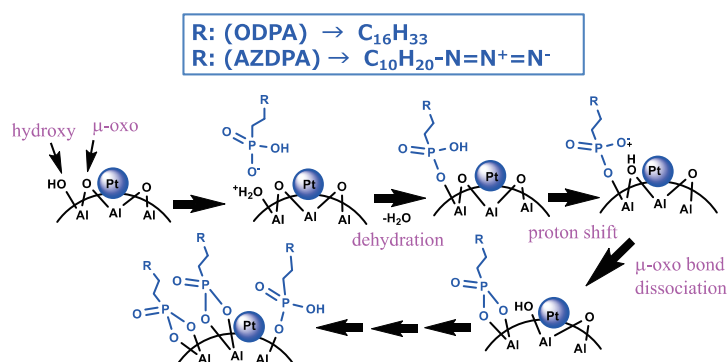


Fig.1 A grafting scheme using organophosphonic acids.²¹

2.2.3 12-アジドドデシルホスホン酸による担体の表面処理

触媒 B の表面上へ 12-アジドドデシルホスホン酸 (AZDPA) を結合させる方法は以下のように行った。ガスフローユニット付き 100 mL の三口丸底フラスコに触媒 B (1 g) を加えて 423 K にて真空ポンプにより乾燥した後、アルゴンガスで常圧に戻した。12-アジドドデシルホスホン酸 (0.3 mmol)/テトラヒドロフラン (THF, 10 mL) 溶液を作成し、

アルゴン気流中 (100 mL min^{-1}) のフラスコ内に注入した後, 同流量のアルゴン気流中, 303 K で 48 時間攪拌しながら固定化反応を行った。反応後, 懸濁液をろ過し, THF, エタノール, アセトンの順に十分に洗浄を行った。回収した触媒は再度 100 mL の三口丸底フラスコに戻し, アルゴン気流中, 303 K で乾燥した後表面処理された触媒を得た (1 g)。

2.2.4 HDC 反応

HDC 反応は以下の手順で行った。はじめに, パイレックスガラス試験管に入れた触媒 (5 mg) を磁気攪拌式回分式オートクレーブ²⁴ にセットし, 0.5 MPa の水素を 100 mL min^{-1} の速度で 423 K にて 60 分間流しながら触媒の還元処理を行った。次に, 373 K まで冷却した後, 水 (35 mL) を圧入容器から加えた。 373 K で温度の安定を確認した後, 4-クロロフェノール (2 mmol) を溶解した水/エタノール溶液 ($4 \text{ mL} / 1 \text{ mL}$) を水素圧 1.0 MPa で装置内部に導入し, HDC 反応を開始した。反応中の水/エタノール溶媒比は $39 / 1$ である。反応溶液は時間に応じて採取した。

2.2.5 生成物の分析

HDC 反応から採取したサンプルは, キャピラリーカラム (アジレント・テクノロジー社製, CP-Sil 13 CB, 内径 0.25 mm \times 全長 60 m) と FID 検出器を装着した (株) 島津製作所社製ガスクロマトグラフ GC-2025 により定量した。キャリアガスは 23 mL min^{-1} の線速度で一定とし, 内部標準物質にはトルエンを用いた。生成物の同定は, 同種のキャピラリーカラムを用いたガスクロマトグラフ質量分析計 ((株) 島津製作所, GCMS-QP2020NX) により行った。

2.2.6 触媒の分析

触媒の元素分析測定は理工学研究所材料創造研究センターに依頼し, (株) ジェイ・サイエンス・ラボ製 MICRO CODER JM10 にて分析した。ブルナウアー・エメット・テラー (BET) 理論による触媒の BET 比表面積は (株) マイクロトラック・ベル社製の BELCAT-B を用いて 1 点法で測定した。試料 (50 mg) は水素で, 423 K , 60 分間の還元をした後, ヘリウム (流量 50 mL min^{-1}) にて 30 分間で掃気し, 323 K まで冷却した。 $9.8\text{v}/\text{v}\% - \text{N}_2/\text{He}$ (流量 30 mL min^{-1}) により 77 K で窒素を吸着した後, 吸着および脱離量から BET 比表面積を求めた。アルミナ担体上の白金粒子を調べるため, 日本電子製 JEM-2100F 電界放射型を使用した走査透過電子顕微鏡 (STEM) による観察を (株) UBE 科学分析センターへ依頼した。試料をエタノール中で超音波照射にて分散させ, カーボン支持膜付き Cu 製メッシュ上に載せて乾燥後, 加速電圧 120 kV にて観察した。

3. 結果と考察

3.1 触媒の性状分析

3.1.1 白金のキャラクタリゼーション

有機ホスホン酸で担体を表面処理する有無を含めて、各種触媒 A および B の金属についての性状を Table 1 に示す。市販の触媒 A において、未修飾の触媒を A-1、次に ODPA で T-BAG 処理²¹⁻²³ を 1 回行ったものを A-2、さらに 5 回繰り返したものを A-3 とした。A-1 の金属含有量は 4.9%、A-2 および A-3 ではそれぞれ 4.7%、4.3% であった。ここで、A-2 および A-3 の金属含有量の低下は ODPA の修飾処理による金属溶出ではなく、結合した ODPA 有機物の増加による触媒単位重量あたりの相対的な白金含有量の低下によるものである。白金粒子径の平均値は、STEM による観察から求めて A-1 : 4.0 nm、A-2 : 4.0 nm および A-3 : 3.8 nm であった。さらに、STEM から求めた白金の金属分散度は A-1 と A-2 が 28%、A-3 が 30% でほぼ同じである。分散度とは 100% であるときに白金粒子は全て原子として存在することを示し、白金粒子がアルミナ担体上へ広く分散する割合を意味する。以上の結果から、ODPA による修飾で白金は溶出せずに同様の分布状態を維持していることがわかった。

一方、白金水酸化物の沈殿をもとに作成した触媒 B について、Table 1 より、活性アルミナを担体として B-1 とし、B-1 の表面に ODPA を修飾したものが B-2、また AZDPA を修飾したものを B-3 とした。B 触媒 (B-1 : 3.8%、B-2 : 3.4%、B-3 : 3.5%) はともに、B-1 作成時の白金錯体水溶液の濃度にほぼ等しい。

Table 1 Metal analyses of the catalysts synthesized with or without phosphonic acids (PPA).

| Name | Catalyst type | | Modification times using PPA | Metal analysis | | |
|------|--|----------------|---------------------------------|-----------------|---|--------------------------------|
| | support | | | content /wt% | Pt particle diameter ^{*1} /nm | dispersion ^{*1} /% |
| A-1 | Pt/Al ₂ O ₃ | active alumina | — | 4.9 | 4.0 | 28 |
| A-2 | Pt/Al ₂ O ₃ -ODPA (1) | active alumina | 1 time | 4.7 | 4.0 | 28 |
| A-3 | Pt/Al ₂ O ₃ -ODPA (5) | active alumina | 5 times | 4.3 | 3.8 | 30 |
| B-1 | Pt/Al ₂ O ₃ | active alumina | — | 3.8 | 2.2 | 59 |
| B-2 | Pt/Al ₂ O ₃ -ODPA (1) | active alumina | 1 time | 3.4 | 1.9 | 51 |
| B-3 | Pt/Al ₂ O ₃ -AZDPA (1) | active alumina | 1 time | 3.5 | 1.9 | 59 |

*1: calculated from the median for a number distribution of TEM diameter

これは白金の水酸化物が溶液中でなくアルミナ表面および細孔内に選択的に析出したと結果と考えられる。また、白金の平均粒子径では、B 触媒 (B-1 : 2.2 nm、B-2 : 1.9 nm、B-3 : 1.9 nm) であった。いずれも市販の A 触媒の半分ほどの粒子径であり、白金の微細化に成功した。一般に、不均一系固体金属触媒表面での反応速度を上げるには、多くの反応活性点である金属の微粒子化および高分散化が望ましいとされる。本作成法による白金の分散度は 2 倍ほど高分散 (B-1 : 59%、B-2 : 51%、B-3 : 59%) しており、白金微粒子による HDC 反応活性の向上が予測される。さらに、Fig.2 には表面修飾を施さない A-1 お

よび B-1 の STEM 画像および粒子径分布を示す。1 nm 以下のサブナノオーダーの金属微粒子が A-1 では存在していないのに対し、僅かであるが B-1 は 5% ほど存在している。金属含有率が A-1 の 4.9% から 1.1% も減少しているにもかかわらず B-1 ではサブナノオーダーの白金が増加しており多くの微粒子が観察された。

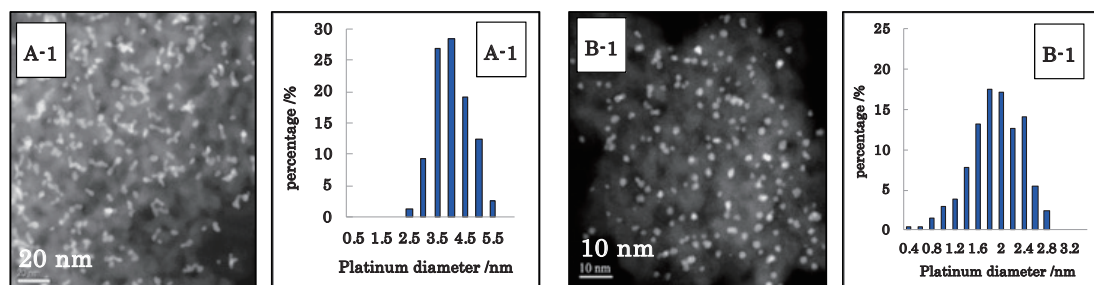


Fig.2 STEM observation of Pt/Al₂O₃ catalysts (A-1 and B-1) in the dark-field (HAADF) using an acceleration voltage of 120 kV and metal particle size distribution. Magnification is 1 million (A-1) and 2 million (B-2). Lower left bars show 20 nm (A-1) and 10 nm (B-1), respectively.

3.1.2 有機ホスホン酸で表面修飾した触媒のキャラクタリゼーション

Table 2 には、ODPA および ADZPA をアルミナ表面に結合化させた表面の有機成分についての結果を示す。A-1 から A-3 について、元素分析の結果、1 回の修飾処理 (A-2) で 2.5%, 5 回の場合 (A-3) には 6.1% であった。この結果を基に、ODPA の炭素鎖長が 18 個であることから修飾している有機分子数を換算できる。1 平方ナノメートルあたりの ODPA 結合数は A-2 では単分子層で結合するとみなすと、1.0 個および A-3 では 9.3 個であった。また、B-2 の場合、炭素が 2.9% 存在することから、1 平方ナノメートルあたりの ODPA 結合数は 0.7 と見積もられた。

Table 2 Characterization of catalysts synthesized with or without phosphonic acids (PPA).

| Name | Modification times using PPA | Elemental analysis | | | | | BET surface area /m ² g ⁻¹ | Carbon number | PPA on the silica surface /groups nm ⁻² |
|------|---------------------------------|--------------------|-----|-----|-------------------|-------|--|------------------|--|
| | | C | H | N | O+P* ¹ | Ash | | | |
| A-1 | — | 0.0 | 0.3 | 0.0 | 0.0 | 100.0 | 83 | — | — |
| A-2 | 1 time | 2.5 | 0.3 | 0.0 | 0.0 | 97.7 | 73 | 18 | 1.0 |
| A-3 | 5 times | 6.1 | 0.9 | 0.0 | 1.6 | 91.4 | 20 | 18 | 9.3 |
| B-1 | — | 0.0 | 0.6 | 0.0 | 1.3 | 98.1 | 137 | — | — |
| B-2 | 1 time | 2.9 | 1.0 | 0.0 | 3.5 | 92.6 | 125 | 18 | 0.7 |
| B-3 | 1 time | 3.8 | 1.1 | 0.8 | 0.1 | 94.2 | 88 | 12 | 1.9 |

*1: 100 - (C + H + N + Ash)%

また、AZDPAの炭素鎖長は12個より、B-3の1平方ナノメートルあたりのAZDPA結合数は1.9と見積もられた。これより有機ホスホン酸の結合処理の違いはあるが、1回の修飾処理で1~2個 nm^2 が結合していた。一方、A-2の場合には9.3個 nm^2 であった。中村ら²⁵によれば、鎖長によって脂肪族炭化水素の平均断面積は変化するけれどもドデカノールのドデシル基で1 nm^2 ほどとの報告もあり、A-2表面上のODPAは一部の分子同士で絡まりネットワーク化していると考えられる。

さらに、比表面積はA-1: $83 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, A-2: $73 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, A-3: $20 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ であることから、ODPA修飾処理によって表面担体上の比表面積が減少しており、A-3では0.24倍まで下がった。これらについても結合する置換アルキル基の数が増えるにしたがい窒素分子の吸着数が減少するため比表面積が直線的に低下することに起因する²⁵。この効果は特に炭素鎖数が長いと顕著に影響していることから、炭素鎖数18個のODPAの場合も大きく関わることが示唆された。一般に、反応物である有機物や水素は大きな比表面積の触媒で反応点が増加することから促進されるが、A-3の比表面積の大幅な低下はHDC反応活性向上の面で好ましくない。このような修飾処理によって比表面積が減少する現象は、B-1とB-2においても同様であった(B-1: $137 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, B-2: $125 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)。ODPAとは処理法が異なるAZDPAを結合させたB-3はさらに比表面積が低下しており($88 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)、窒素吸着量が減少した。

3.2 HDC反応

3.2.1 未修飾触媒

Fig.3に、触媒にA-1を用い、水/エタノール比が39/1、水素圧1 MPa、373 Kの条件で4-クロロフェノール(CLPL)のHDC反応を90分間おこなった結果を示す。原料であるCLPLは初期からすぐに反応し、まず脱塩素と水素化を伴いながら中間生成物のフェノール(PL)が生成した。60分まではこのPLの収率は80%まで高まったが、引き続き芳香環核内の水素化が始まり、さらにヒドロキシ基(-OH)およびヒドロキシ基が結合したipso位の炭素が脱水素されてシクロヘキサノン(CHNE)を生じる過程で減少した。90分でのCHNE収率は25%であった。また75分以降、CHNEが水素化されたシクロヘキサノール(CHL)がわずかながら生成して90分で2%に達した。

次に、Fig.4には触媒にB-1を用いて同条件で4-クロロフェノール(CLPL)のHDC反応の結果を示す。A-1と比較すると、反応初期からCLPLのHDC反応が急速に進行した。PLの収率は45分で75%に到達した後に減少し、CHNEは90分で37%に達した。これは、触媒の白金粒子が微細化したために反応進行を高めたものと推察される。一方、90分でのCHLの収率は、A-1とあまり変化がなく1%ほどであった。

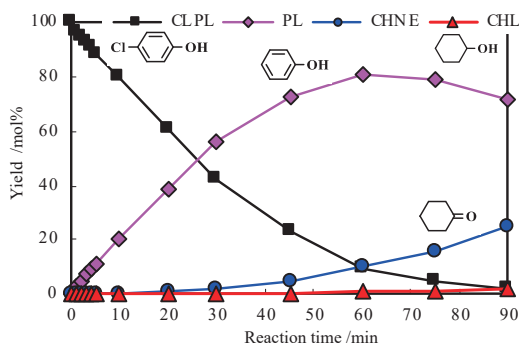


Fig.3 Product yields of HDC reaction of CLPL over Pt/Al₂O₃ catalyst (A-1) in 39:1 (v/v) water/ethanol solution under 1 MPa hydrogen for 90 min at 373 K

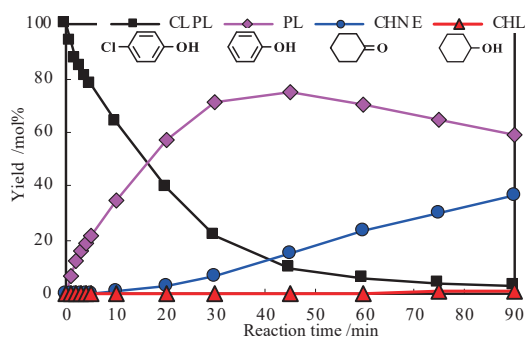


Fig.4 Product yields of HDC reaction of CLPL over Pt/Al₂O₃ catalyst (B-1) in 39:1 (v/v) water/ethanol solution under 1 MPa hydrogen for 90 min at 373 K

3.2.2 表面修飾触媒

Fig.5 には触媒に市販品から ODPa による表面修飾を 1 回処理して得た A-2 を, さらに, Fig.6 では 5 回処理で作成した A-3 を用いて, 同反応条件で CLPL の HDC 反応を行った生成物分布を示す。A-1 ~ A-3 のいずれの触媒も, 90 分の時点では基質であるクロロフェノールがほぼ消失して脱塩素率は 98% ~ 100% と同じであったが, 反応初期における触媒活性は大きく異なり, A-2 および A-3 とともに HDC 反応の活性が反応開始直後から飛躍的に向上した。これは, 疎水性基を有するオクタデシル基が A-1 触媒の担体表面でシェル型構造を作ることによって, 反応活性種である白金近傍に CLPL を保持できる効果と思われる¹⁶⁻¹⁸。A-2, A-3 いずれにおいても, 45 分の時点で PL が収率 60% となるのを境として芳香環の核水素化が進行して CHNE が生成した。90 分における CHNE はそれぞれ 54% (A-2), 47% (A-3) であり, 反応場から基質や中間体を保持しつつ水素化活性が高まることで, CHL は 90 分で 9% (A-2) および 13% (A-3) も得られた。脱塩素のみならず芳香環を脂環に還元して無害化が促進された。

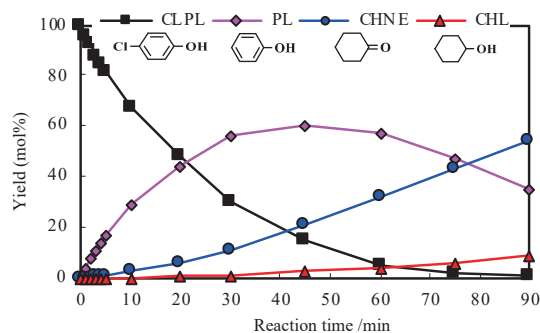


Fig.5 Product yields of HDC reaction of CLPL over Pt/Al₂O₃ catalyst (A-2) in 39:1 (v/v) water/ethanol solution under 1 MPa hydrogen for 90 min at 373 K

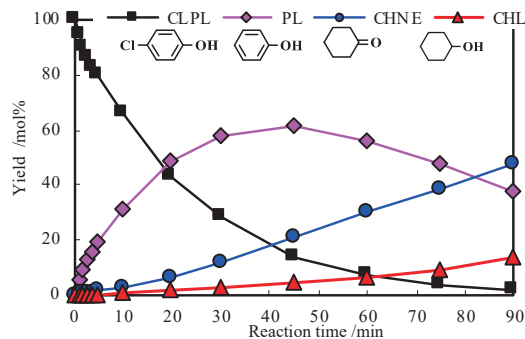


Fig.6 Product yields of HDC reaction of CLPL over Pt/Al₂O₃ catalyst (A-3) in 39:1 (v/v) water/ethanol solution under 1 MPa hydrogen for 90 min at 373 K

一方、B-1 触媒をもとに、Fig.7には ODPa で表面処理した B-2 を、Fig.8には AZDPA で処理することで作成した B-3 を用い、同反応条件で CLPL の HDC 反応を行った生成物分布を示す。B-1 と比較すると、B-2、B-3 いずれの触媒も有機ホスホン酸による表面処理によって初期の HDC 反応での触媒活性が著しく進歩した。原料の CLPL は 45 分～60 分で消失し、HDC 反応で生成する PL は反応 30 分の時点で減少して CHNE へと水素化された。90 分における CHNE は 77% (B-2) および 57% (B-3) という違いも見受けられた。現時点では ODPa の炭素鎖長が長いこと、および AZDPA の末端基がアジド基 ($N=N^+=N^-$) を有することの違いと予測される。また、CHL は 90 分において 12% (B-2) および 3% (B-3) という結果になった。

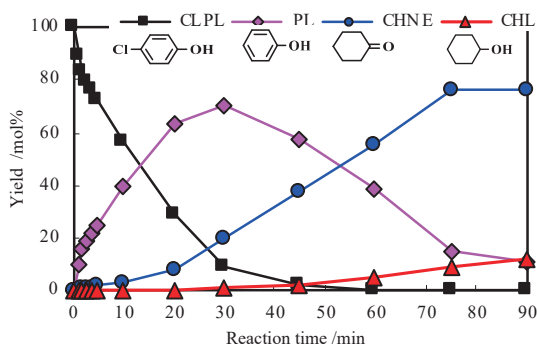


Fig.7 Product yields of HDC reaction of CLPL over Pt/Al₂O₃ catalyst (B-2) in 39:1 (v/v) water/ethanol solution under 1 MPa hydrogen for 90 min at 373 K

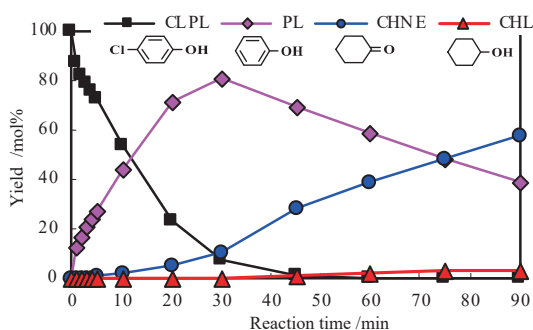


Fig.8 Product yields of HDC reaction of CLPL over Pt/Al₂O₃ catalyst (B-3) in 39:1 (v/v) water/ethanol solution under 1 MPa hydrogen for 90 min at 373 K

3.2.3 触媒活性の評価

触媒活性の定量的な評価のため、反応開始 3 分におけるターンオーバー数 (TON) およびターンオーバー頻度 (TOF)、初期反応速度を求めた結果を Table 3 に示した。なお、TON とは表面に露出した金属原子数あたりの反応基質

Table 3 Turnover numbers, turnover frequency and initial rate of the catalysts.

| Catalyst | Turnover number | Turnover frequency | Initial rate ^{*2} |
|----------|---------------------|---------------------|---------------------------------------|
| | (TON) ^{*1} | (TOF) ^{*1} | mol L ⁻¹ min ⁻¹ |
| A-1 | 403 | 134 | 1.26 |
| A-2 | 642 | 214 | 2.05 |
| A-3 | 768 | 256 | 2.72 |
| B-1 | 486 | 162 | 3.27 |
| B-2 | 737 | 246 | 4.76 |
| B-3 | 766 | 255 | 5.04 |

*1: After 3 min, *2: At 0 min.

を生成物へと変換する回数であり、TOF は単位時間あたりの TON に相当する。ここでは反応開始 3 分での数値を示し、TOF は 1 分間あたりの値で表示している。A-1 の TON が 403 回に対して、A-2 では 642 回 (1.59 倍)、A-3 では 768 回 (1.91 倍) まで活性が上昇した。5 回の ODPa 表面処理の結果、疎水性のオクタデシル基による殻 (シェル) 構造によって CLPL を白金近傍に保持していることが考えられる^{16, 18}。また、市販の A-1 と作成し

た B-1 触媒を比較した場合、TON が 486 回の B-1 は白金の含有量が少ないながらも 1.21 倍の活性向上を伴った。また、A 触媒シリーズと同様に B 触媒シリーズで比較すると、B-1 に対して B-2 は 737 回 (1.51 倍)、B-3 では 768 回 (1.58 倍) まで反応回数が増加した。反応開始直後の初期反応速度による比較を行っても、同様な傾向が示されていた。

4. おわりに

疎水性で長鎖のメチレン構造を有する官能基をもつ有機ホスホン酸を用いてアルミナの表面に修飾することで、水/エタノール比が 39/1 と多量に水を含む環境での 4-クロロフェノールの水素化脱塩素反応に有効な触媒合成に成功した。これは水系に含まれる有害な含塩素有機化合物を触媒表面で集積させ、さらに反応活性点である白金粒子表面へと誘導する役割を付与したためと考えられる。このように有機成分と無機成分とを複合化させたコアシェル型の触媒によって触媒機能を高めた例は、我々の報告例¹⁶⁻¹⁸以外にも異なる反応系で報告されている²⁶⁻²⁸。しかしながら、本触媒は 2 ナノメートルほどの金属ナノ粒子を担体上の活性点に有する還元触媒という点で新しい。無機成分であるアルミナ担持白金触媒 (Pt/Al₂O₃) という核 (コア) に疎水的な性質である有機分子層の殻 (シェル) を構築した新規タイプの有機・無機ハイブリッドコアシェル触媒を極めて簡便な有機ホスホン酸を用いた処理方法で合成でき、さらに有害な有機塩素化合物の脱塩素化処理を水中においても従来のシリカ系担体の触媒¹⁸と比較して反応活性は飛躍的に向上することを見出した。

謝辞

ICP 発光分光分析および走査透過電子顕微鏡は UBE 科学分析センター (株) に分析を依頼しました。また、本研究は、JSPS 科研費 19K05569 の助成を受けたものです。感謝いたします。

参考文献

1. 「POPs (残留性有機汚染物質) パンフレット」、環境省環境保健部、保健・化学物質対策、2021 年 3 月
2. K. C. Jones, *Environ. Sci. Technol.* **55**, 9400-9412 (2021)
3. Stockholm Convention Website “The 12 initial POPs under the Stockholm Convention”, <http://www.pops.int/TheConvention/ThePOPs/The12InitialPOPs/tabid/296/Default.aspx>
4. 「残留性汚染物質に関するストックホルム条約に基づく国内実施計画」環境省、2005 年 6 月
5. R. Weber, T. Takasuga, K. Nagai, H. Shiraiishi, T. Sakurai, T. Matuda, M. Hiraoka, *Chemosphere* **46**, 1255-1262 (2002)

6. S. Naghdi, M. M. Shahrestani, M. Zendeabad, H. Djahaniani, H. Kazemian, D. Eder, *J. Hazard. Mater.* **442**, 130127 (2023)
7. Y. Zhu, S. Ji, W. Liang, C. Li, Y. Nie, J. Dong, W. Shi, S. Ai, *Chemosphere* **303**, 135185 (2022)
8. 篠田克彦, 山口啓樹, 川元昇, 山元崇, *環境技術* **32**, 878-882 (2003)
9. K. Zhang, Q. Fei, Y. Li, *Appl. Mech. Mater.* **71-78**, 2840-2843 (2011)
10. F. U. Haider, X. Wang, U. Zulfqar, M. Farooq, S. Hussain, T. Mehmood, M. Naveed, Y. Li, C. Liqun, Q. Saeed, I. Ahmad, A. Mustafa, *Ecotoxicol. Environ. Safety* **248**, 114322 (2022)
11. D. Ren, Y. Huang, S. Li, Z. Wang, S. Zhang, X. Zhang, X. Gong, *Environ. Technol.* **43**, 1050-1067 (2022)
12. P. Kumari, N. Bahadur, X. A. Conlan, M. Laleh, L. Kong, L. A. O'Dell, L. F. Dumée, A. Merenda, *Water Res.* **218**, 118519 (2022)
13. J. Xu, W. Huang, R. Bai, Y. Queneau, F. Jérôme, Y. Gu, *Green Chem.* **21**, 2061-2069 (2019)
14. T. Kitanosono, S. Kobayashi, *Chem. Eur. J.* **26**, 9408-9429 (2020)
15. T. Kitanosono, A. Hashidoko, Y. Yamashita, S. Kobayashi, *Chem. Asian J.* **26**, e202200457 (2022)
16. T. Yoneda, T. Aoyama, T. Takido, K. Konuma, *Appl. Catal. B* **142-143**, 344-353 (2013)
17. T. Yoneda, T. Aoyama, K. Koizumi, T. Takido, *Chem. Lett.* **43**, 1604-1606 (2014)
18. T. Yoneda, *Chem. Lett.* **47**, 945-948 (2018)
19. 「触媒調整ハンドブック」, (監) 岩本正和, (編) 梶田宗隆, 尾中篤, 田中庸裕, 出口隆, 冨重圭一, 山下弘巳, 山中一郎, NTS 出版, 671-677, 2011年4月25日初版
20. (財)大阪科学技術センター, ニューマテリアル事業・非鉄金属新材料データベース, 金属触媒材料「触媒性能簡易迅評価法の開発」(成果報告), <http://www.ostec.or.jp/nmc/ndb/main.htm>
21. E. L. Hanson, J. Schwartz, B. Nickel, N. Kock, M. F. Danisman, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 16074-16080 (2003)
22. A. Vega, P. Thissen, Y. J. Chabal, *Langmuir* **28**, 8046-8051 (2012)
23. J. Schwarz, M. J. Avaltroni, P. M. Danahy, B. M. Sirverman, E. L. Hansona, J. E. Schwarzbauer, K. S. Midwood, E. S. Gawalt, *Mater. Sci. Eng. C*, **23**, 395-400 (2003)
24. K. Konuma, N. Kameda, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **178**, (2002) 239-251
25. 中村雅彦, 辻井清司, *材料 (J. Soc. Mat. Sci., Japan)*, **41**, No.461, 202-206 (1992)
26. S. Dutta, S. Sharma, A. Sharma, R. K. Sharma, *ACS Omega* **2**, 2778-2791 (2017)
27. A. Nabiyan, J. B. Max, C. Neumann, M. Heiland, A. Turchanin, C. Streb, F. H. Schacher, *Chem. Eur. J.* **27**, 16924-16929 (2021)
28. R. Mittal, S. K. Awasthi, *ChemCatChem* **13**, 4799-4813 (2021)

化学実験のための臭気を低減し安全性を高めた 新しいレーヨン合成法

石見勝洋, 岡田真紀, 村上雅彦

(令和5年7月10日受理)

Safe and Odor-reduced Novel Synthesis Method of Rayon for Experimental Class

By Katsuhiko ISHIMI, Masaki OKADA, Masahiko MURAKAMI

(Accepted July 10, 2023)

1 緒言

高等学校「化学」では、天然高分子と合成高分子の両方が取り上げられている。持続可能な開発目標 (SDGs) を考慮しなければならない現在、化学実験も石油に依存したナイロン、ポリメタクリル酸メチルなどの合成高分子ばかりでなく、これに沿った再生可能なテーマを検討していく必要があると考えた。

高等学校「化学」の教科書では、天然高分子としてどれも例外なくレーヨンについて解説されている。レーヨンは植物の構成要素であるセルロースを化学的な処理によって糸状にした再生繊維であり、SDGsの導入としても良い教材と考えられる。化学の教科書¹⁾では広く合成実験も取り上げており、多くの場合に銅アンモニアレーヨン法が紹介されている。

銅アンモニアレーヨン法は、セルロース分子への銅 (II) アンミン錯体の配位によりセルロースの分子間水素結合を切断して

セルロースを解繊～溶液化した上、これを凝固液である希硫酸に注入して銅 (II) アンミン錯体を分解することでセルロース分子同士を再結合させ、レーヨンを得る方法である。

ここで用いられる銅アンミン錯体溶液 (シュバイツァー試薬) の古典的な調製法²⁾では、濃アンモニア水に直接、銅粉を加えて調製している。一方、最近の簡便化された方法では銅粉に換えて硫酸銅を用いて、濃アンモニア水に硫酸銅 (II) を溶解させたのち水酸化ナトリウム溶液を加えて調製する方法と、硫酸銅 (II) 溶液に水酸化ナトリウム溶液を加えて水酸化銅 (II) を沈殿させて、ろ過した後、水酸化銅 (II) を濃アンモニア水で溶解し調製する方法がある。いずれも銅の錯化に濃アンモニア水を用いるため、その強い臭気が実施上の障害となっている。これを抑える操作上の工夫として、ビーカーではなく栓付きの三角フラスコ³⁾やポリエチレン袋⁴⁾を使用する方法などが提案されているが、しかしいず

れの方法も濃アンモニア水を使用すること
に変わりはなく、例えば、濃アンモニア水
を容器に移す時などに臭気が漏れ出すこと
は十分起こりうる。

また使用する試薬のうち、濃アンモニア
水、硫酸銅、水酸化ナトリウムおよび希硫
酸は劇物に指定されており、高校での実施
においては、安全に気を使う課題と思われ
る。特に水酸化ナトリウムと希硫酸はこぼ
したりして皮膚や衣類に付着した場合は、
直ちに水洗せず放置すると化学火傷や衣類
に穴があいてしまうなど事故につながる恐
れがあり、取り扱いには特に注意を必要と
する。

そこで、安全性と実施しやすさの観点から、
改めてこれまでのレーヨン合成法⁵⁾を
精査し、銅アンモニアレーヨン法をベース
とし水酸化ナトリウムを使用せずに、ここ
で用いられる錯化剤である濃アンモニア水
および凝固剤である希硫酸に変わる試薬と
して、それぞれエチレンジアミンおよびク
エン酸溶液を使用する新たな方法について
検討を行った。

エチレンジアミンは、アンモニアと同様に
銅(II)イオンに配位して錯体を形成する
が濃アンモニア水よりも臭気は少ない。
また、クエン酸は希硫酸よりも弱い酸である
が、銅(II)イオンに対して比較的強い
配位能を持ち、セルロース分子に配位した
銅(II)イオンを解離・溶出させることで
凝固剤として有効に作用することが期待され
る。

レーヨンは人類最初の人工繊維であり原
料は豊富に存在するセルロースで再生可能
な繊維である。実験室的合成も容易であり
多くの化学の教科書で紹介されている。同

じように教科書に記載があり、容易に合成
可能な石油化学繊維のナイロンとの対比は
生徒の理解を深める課題として意義がある
と考え、一般的な実験室での実施ができる
ように検討の結果、従来からの濃アンモニ
水と希硫酸をエチレンジアミンとクエン酸
に換えることで臭気及び安全性の問題を改
善しながら、合成条件や器具類などを大き
く変更することなく実施ができ、化学の実
験での取り扱いが容易になる方法を見出し
たので、報告する。

2 実験

2.1 試薬

用いた試薬は、以下の通りである；硫酸
銅(II)5水和物(特級, 関東化学), 水酸
化銅(II)(特級, 関東化学), 硫酸(特級,
和光純薬), クエン酸(特級, 和光純薬),
アンモニア水(特級, 和光純薬), エチレ
ンジアミン(無水)(特級, 関東化学)。な
お、これらの試薬は、市販品を精製するこ
となくそのまま用いた。

2.2 操作

今回の検討により確立した、標準的な操
作法を以下に示す。尚、試薬の量は紡糸が
2回程度行えるように設定している。

10 mL ビーカーに硫酸銅(II)・5水和物
0.89g (5.0×10^{-3} mol) を量り採り 5.0 mL
の純水を加えよく攪拌して溶かした。これ
に 1mol/L アンモニア水 5 mL を攪拌しな
がら徐々に加えて水酸化銅(II)*の沈殿を
得た。加え終わったらしばらく静置して上
澄み液のみをデカンテーションで除いた。
5 mL の純水で 3 回洗浄し洗液はデカンテ

ーションで除去した。

この水分を含んだ水酸化銅 (II) にエチレンジアミン (以下 EDA と略記する) 0.80 mL (1.2×10^{-2} mol) を加え総量で約 5mL とし, よく攪拌すると濃青色の水酸化ビス (エチレンジアミン) 銅 (II) 溶液 (以下 EDA 銅と略記する) を得た。これに細かくちぎった脱脂綿 0.05 g を攪拌しながら加えると粘調な EDA 銅セルロース溶液を得た。この溶液 2 mL を紡糸液として, 22G の針**をつけたポリプロピレン製 2.5mL ルアーロックシリンジ*** に吸い取った。

凝固液となる 2 mol/L クエン酸溶液を入れた結晶皿に針先を入れ, ピストンをゆっくり押しつけて紡糸液を凝固液中に押し出すと, 青色のゼリー状の糸が生成し, これが脱色するまで静置して白色糸状のレーヨンを得た。生成したレーヨンが流れ出ないように注意しながら凝固液を除き, 純水を加え洗浄した後, 濾紙に引き上げて水分を取り, 生成物とした。

3 結果及び考察

3.1 錯化剤の検討

錯化剤として, EDA を用いた場合にっいて検討した。ここではアンモニアを排除するとともに反応条件を単純化するため, 市販の水酸化銅 (II) を用いて実験を行った。

2.2 操作の項で示した硫酸銅 (II) ・5 水和物同様, 水酸化銅 (II) を 0.49 g (5.0×10^{-3} mol) を 10mL ビーカーに量り採り, 純水 5 mL を加えた。水酸化銅 (II) は水に溶解しないため, 十分懸濁させたところ

に錯化が十分進むよう EDA を 0.80 mL (1.2×10^{-2} mol) 理論量より 2 割ほど過剰に加えたところ, 若干発熱しながら溶解した。この EDA 銅溶液に, 脱脂綿を繰り返して少量ずつ, 溶解したところ, 粘調な EDA 銅セルロース溶液が得られた。そこで, 紡糸が 2 回程度行える量として, 溶液 5mL 当たり水酸化銅 (II) 量で 5.0×10^{-3} mol (1.0mol/L), EDA 量を 1.2×10^{-2} mol とした。

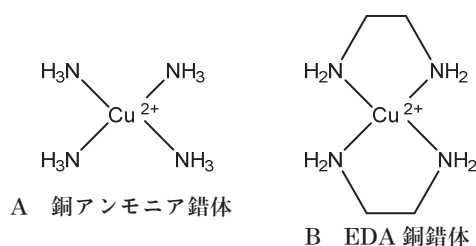
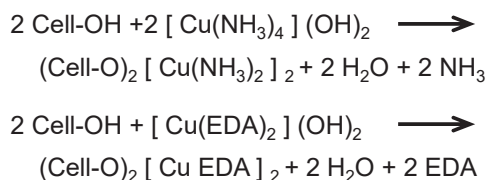


図1 銅錯体の構造式

銅 (II) アンモニア錯体は図 1・A の様な構造をとり, セルロースを溶解させた状態の銅セルロースアンモニア錯体の構造は図 2・(上) が提示⁶⁾ されている。EDA 銅 (II) 錯体の構造は図 1・B であり銅 (II) アンモニア錯体のそれと類似していること, 操作 2.2 の物質の関係結果より銅 (II) セルロース EDA 錯体の構造は図 2・(下) をとるものと推定される。このことから, 錯化剤を EDA に変えても濃アンモニア水の場合と同様の機構でセルロースの分子内水素結合に作用し (Scheme1), 同様の錯体 (図 2)



Scheme1 銅アンモニアセルロース反応式 (上) および EDA 銅セルロース反応式 (下)

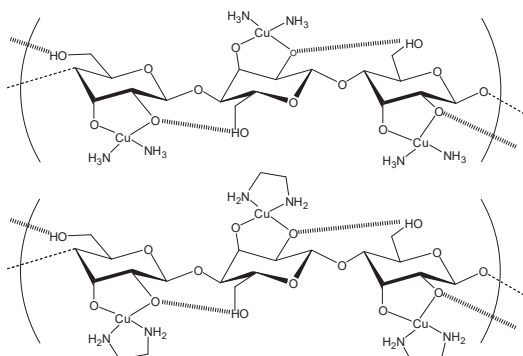
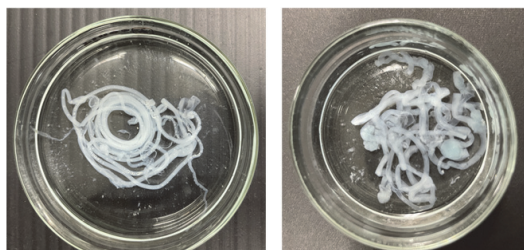


図2 銅セルロースアンモニア錯体 (上)⁶⁾ および推定される銅セルロース EDA 錯体 (下)

を形成することで、セルロースの解繊・溶液化が進むものと考えられる。

さらに、この溶液（紡糸液）2 mL をシリンジに吸い取り、硫酸溶液を入れた結晶皿に押し出すと青色の糸が得られ、しばらく放置すると白色になった（図3）。溶解

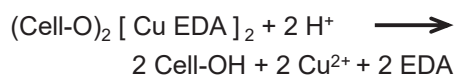
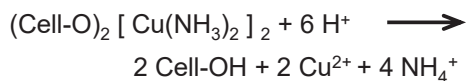


a. 銅アンモニア/希硫酸 b. EDA 銅/希硫酸

図3 紡糸液の違いによる生成物の比較

時のセルロースの配位の仕方、希硫酸溶液に押し出した際の条件や形状などから、錯化剤を EDA に変えても濃アンモニア水の場合と同様の機構でレーヨンが合成できると考えられる (Scheme2)。

以上の結果、錯化剤に EDA を用い、水酸化銅 (II) と反応させることで、臭気の強い濃アンモニア水を用いることなく、レーヨンを合成できることを見出した。



Scheme2 銅アンモニアセルロース (上) および EDA 銅セルロース (下) からのレーヨン生成

3.2 硫酸銅 (II) の使用

市販の水酸化銅 (II) は、高校で使うには若干高価なため、硫酸銅から水酸化銅 (II) を発生させ、EDA を錯化剤として用いる方法を検討した。

銅アンモニアレーヨン法と同様に、沈殿が懸濁した溶液に理論量の 1.2 倍の EDA を添加すると、溶液は濃青色に変色し、EDA 銅錯体の生成が見られた。しかし、これに脱脂綿を加えて攪拌したものを光学顕微鏡で観察すると、様々な長さの繊維が確認でき、解繊するだけで溶解には至らないことが確認された。

そこで、生成した水酸化銅 (II) を分離して用いる方法について検討した。同様の方法で生成した沈殿を桐山ロートで吸引ろ過し、5 mL の純水で 3 回洗浄した。ロートごとデシケータに入れ一昼夜放置し乾燥させた。乾燥した沈殿をバランストレイに回収し水酸化銅 (II)^{****} 0.43g (粗収量 87% : 水酸化銅 (II) 換算) が得られた。

しかし、少々操作が煩雑となる上に吸引ろ過の器具が必要となるため、1 ポットでの実験が可能なより簡便な方法として、デカンテーションによる沈殿の洗浄を試みた。同様の方法で発生させた水酸化銅 (II) の沈殿をしばらく静置して上澄み液を除き、残った沈殿を 5 mL の純水で洗浄し、

洗液はデカンテーションで除去した。

この操作を3回繰り返して洗浄した水分を含む沈殿に、EDA 0.80 mLを加えよく攪拌すると、濃青色のEDA銅溶液が得られた。これに細かくちぎった脱脂綿0.05 gを攪拌しながら加えると、市販の水酸化銅(II)を用いた場合と同様に粘調なEDA銅セルロース溶液が得られた。また、この溶液を光学顕微鏡で観察したところ、銅アンモニア法の場合の溶液と同様、繊維や粒子等は観察されず、十分に溶解していることが確認できた。さらに、これを紡糸液として凝固液中加入すると、糸状のレーヨンが得られた。

以上より、希アンモニア水で沈殿させた水酸化銅(II)を水洗することで、理論量の1.2倍のEDAで紡糸液を調製し、レーヨンを合成できることがわかった。

EDAを用いた場合に沈殿の水洗が必要となるのは、銅EDA錯体のセルロースへの配位が銅アンモニア錯体の場合よりも不安定で、共存する硫酸イオンやアンモニウムイオンなどにより阻害されやすいためと考えられる。

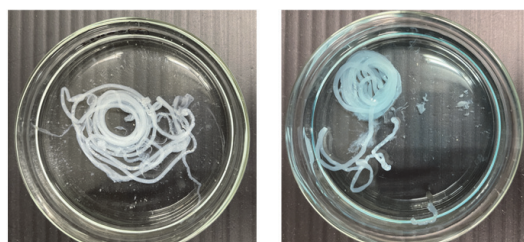
また、従来法⁷⁾での調製法では、計算量の6倍といった大過剰のアンモニア水が必要とする。これは、生成した水酸化銅(II)を洗浄することなく用いて錯化させているため、本報告でも精製することなくEDA銅錯体を調製した場合、セルロースが解繊はするが溶解しないのと同様に硫酸イオンや過剰のアンモニウムイオンなどの夾雑イオンによる阻害が生じているものと思われる。従って、この場合についても生成した水酸化銅(II)沈殿をデカンテーションにより洗浄することで、大過剰使われている

アンモニア使用量を減らせる可能性があると考えられる。

3.3 凝固液の検討

凝固液としてのクエン酸の使用について、従来法⁶⁾に従って調製した銅アンモニアセルロース溶液を紡糸液として検討し、希硫酸を用いた場合との違いを比較した。調製した銅アンモニアセルロース溶液2 mLを22Gの針をつけたポロプロピレン製2.5mLルアーロックシリンジに吸い上げたのち、針の先端を2mol/L硫酸または2mol/Lクエン酸溶液中に挿入し、それぞれの溶液中に静かに排出した。

その結果、いずれの場合も青色ゼリー状で弾性のある糸状レーヨンの生成が認められた。生成物の形状及び状態を目視及び顕微鏡により観察したところ、両者に大きな違いは見られなかった(図4)。



c. 銅アンモニア/希硫酸 d. 銅アンモニア/クエン酸
図4 凝固液の違いによる生成物の比較

凝固液には、紡糸液(銅アンモニアセルロース溶液)中のアンモニアを中和してアンミン錯体を解離させ、繊維内のヒドロキシ基への配位を阻害して銅イオンを繊維から溶出させる働きが求められる。そのため、硫酸ほど強い酸ではないが、銅(II)イオンと錯体を形成し易いクエン酸も有効な凝固剤として作用し、特にセルロースが分散

することもなく硫酸と同様にレーヨンを生成することができたものと考えられる。

クエン酸を使用する利点は紡糸の際、反応液の飛散や防止されたレーヨンの洗浄や性状確認など接触したときの安全性が向上する点があげられる。

3.4 実施についての注意点

EDAを錯化剤として用いた場合、アンモニアを用いる従来法の場合と比べてセルロース（脱脂綿）はやや溶けにくい。また、いずれの場合もセルロース添加量を増やすにつれて紡糸液の粘度は徐々に高くなるが、その上がり方もアンモニアの場合に比べて穏やかである。

シリンジからの押し出しで紡糸する場合、紡糸液の粘度が高過ぎると押し出しの速度を上げて針先で固まり団子状になりやすく、逆に粘度が低過ぎると一定の速度で押し出してもボールチェーン状となり、太さにむらが出やすい。そのため、紡糸液の粘度は、針をつけたシリンジでなんとか吸い上げることができる程度に留めておくことが望ましく、EDAの場合には、ビーカーの器壁から流れ落ちる紡糸液が蜂蜜のようにゆっくり流れる程度が適当である。

但し、26Gなどの細い針では、上記の適当と考えられる粘度であっても針を通して吸い上げることは困難であった。そのため、シリンジで直接吸い上げた後に針を取り付け、紡糸することを試みたが、押し出しにはかなりの力を要する。この場合、針の取り付けが緩いと接続部分から紡糸液が噴出する恐れがあるが、針の穴径より細く滑らかな糸が得られた。一方、18Gなど太い針に変更すると吸い上げは容易になるが、押

し出しの速さを早くしないと針先で固まってしまい、紡糸は困難であった。以上より、生徒に実施させる場合には、20G前後の針が適当と考えられる。

4 まとめ

より臭気の少ないエチレンジアミンを紡糸液調製のための錯化剤に用い、凝固液としてより安全なクエン酸溶液を用いた場合でも、従来法と同様にレーヨンを合成できることを見出した。従来法と比べ、基本的な条件・操作や使用器具類に大きな違いは無く、移行は容易であると考えられる。また、セルロースの溶解から紡糸に至る反応過程も同様の錯化機構で推移していると考えられ、教科書の説明に於けるアンモニアをエチレンジアミンに置き換えることで解説できる。

硫酸銅から水酸化銅(II)を生成させる場合には1mol/Lアンモニア水を用いる必要があるが、従来法に比べれば濃度が低く使用量も少ないことから十分に臭気を低減でき、換気設備が十分とは言えない実験室での実施が容易になるものと期待される。

今回は、主に反応の鍵となる試薬類の置き換えが可能であるかについての検討に留まったが、水酸化銅(II)の合成にアンモニアを使用している点、及び反応条件のさらなる最適化や生成したレーヨンの物性などについては、今後検討していく予定である。

レーヨンは合成繊維が発明される以前より実用化された天然由来の環境配慮型の繊維である。古い技術では有るが廃れることも無く現役の技術であり、昨今話題となっ

ている持続可能な環境にやさしい素材である。原料であるセルロースは身近に多くあり再生可能な資源で、最近ではナノセルロースの活用⁸⁾など見直され始めている古くて新しい素材である。

高等学校学習指導要領（平成30年告示）では探求型の学習がポイントとなっているが、SDGsの観点からのセルロースのような天然資源の有効利用や、繊維の再生・再利用といった点を踏まえた一連の学習の中で、これを体感させるための実験的な確認・振り返りとしての本実験が実施可能である。

また、本研究で行った「より危険有害性が低い物質（エチレンジアミンおよびクエン酸）、ならびにバイオで製造される物質（クエン酸）への置き換え」は、正にグリーンケミストリーの方向性に沿ったものであり、この方法で実験を実施したのち、SDGsの観点から教科書にあるようなアンモニアと希硫酸による従来法と比較・考察させる振り返り学習への利用など、グリーンサスティナブルケミストリーが未来を築く新しい科学技術の基盤となることを理解させるきっかけとなる実験テーマであると期待できる。

参考文献（*注釈）

- 1) 例えば、文部科学省検定済教科書，実教出版，化学，**2022**, 361
- 2) 赤堀四郎，木村健二郎監修，講談社，増訂化学実験事典，**1973**, 643
- 3) 西原恵子，板屋智之，長野工業高等専門学校紀要，**2004**, 38, 149
- 4) 西原恵子，板屋智之，長野工業高等専門学校紀要，

2006, 40, 119

- 5) 磯貝明 監修，シーエムシー出版，セルロース利用技術の最先端，**2008**, 28
- 6) 馬場本（堀口）絵未，化学と教育，**2012**, 60, 176
- 7) 化学教育研究会編，大日本図書，授業に役立つ化学実験のくふう，**1992**, 183
- 8) 榊原圭太，化学と教育，**2022**, 70, 30

* 希アンモニア水から生成させているため正確には塩基性硫酸銅 ($\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$) と考えられる。

** 針の先端は鋭利になっているので怪我をしないように注意をする。可能ならば、パイプカッター等（例えば 杉山商事，ステンレス用チューブカッター 1/16 専用ペンチ型）でチューブを潰さずに先端の鋭利な部分を 90° カットしておくことが望ましい。

*** ルアーロック型ではない場合，ピストンを押す力が強い場合や，針が詰まっていると針が外れて強アルカリ性の液が飛び散るので十分注意する。

**** 時々静置して上澄み液がテトラアンミン銅錯体の深青色になっていないことを確認する。テトラアンミン銅錯体が生成する一歩手前を終点とする。

凡 例

1. この一覧表は日本大学理工学部及び短期大学部（船橋校舎）一般教育教室の教員の研究業績を発表形式別に採録したものである。
2. 論文等、口頭発表、著書について2022年4月1日より2023年3月31日までの業績を記してあり、その記載法は次のとおりである。
 - i) 論文等（A. 論文・研究ノート, B. 翻訳・翻刻・評論・解題, C. その他）
 - ①筆者名 ②題名 ③掲載誌名 ④巻, 号, 頁 ⑤掲載年月（[]内に示す）
 - ii) 口頭発表 ①発表者名 ②題名 ③発表学会名 ④発表年月（[]内に示す）
 - iii) 著 書 ①著者名 ②書名 ③発行所名 ④発行年月（[]内に示す）
3. おのおの発表形式においては、分野別研究者五十音順とし、連名の場合は主たる者に○印を付した。
4. 申し出のあったものだけに限り掲載した。

< 論 文 等 >

A. 論文・研究ノート

| | | | |
|------------------------------|---|--|---------|
| 岸 規 子 | 『鈴子の恋』を巡る一考察 | 花袋研究会々誌 第39号, pp.15-26 | [22. 6] |
| 時 田 伊津子 | aufを伴う不変化詞動詞—OPENの意味を含む場合— | カンミンギョン, 時田伊津子, 藤縄康弘編『ドイツ語学への視点・ドイツ語学からの視座—成田節教授退官記念論文集—』同学社, pp.185-199 | [23. 3] |
| ○安 住 文 子 北 村 勝 朗 | 剣道熟達者はどのように相手の動きを「読む」のか?—対戦場面における読みの構造の質的分析— | スポーツ産業学研究 Vol.32 (第4号), pp.421-431 | [22.10] |
| ○安 住 文 子 北 村 勝 朗 | スキー初学者を対象とした熟達体験の質的分析—スキー実習参加大学生の振り返り記述のSCAT分析を通して— | スポーツ産業学研究 Vol.33 (第1号), pp.9-25 | [23. 1] |
| ○安 住 文 子 北 村 勝 朗 | 剣道熟達者における熟達体験に関するライフストーリー研究 | スポーツ産業学研究 Vol.33 (第1号), pp.27-38 | [23. 1] |
| ○安 住 文 子 北 村 勝 朗 | 熟達剣士の試合中の攻防における心理的駆け引きの分析—試合映像による刺激再生インタビューを用いて— | アプライドスポーツサイエンス Vol.2, pp.11-23 | [23. 3] |
| ○伊 藤 詩 織 北 村 勝 朗 | 女性競技者における月経に対する認識の質的分析: 大学の部活動で陸上競技に取り組む学生の事例研究 | スポーツパフォーマンス研究 Vol.15, pp.9-23 | [23. 1] |
| ○伊 藤 詩 織 佐々木 北 村 勝 朗 | 女性競技者の月経における布ナプキン使用の認知的側面に対する効果 | 体育学研究 Vol.68, pp.263-276 | [23. 3] |
| ○櫻 井 洋 一 難 波 秀 行 王 堂 哲 | 骨格筋保護を目的とした運動負荷前後におけるL-カルニチン+BCAA投与—BCAA単回投与と長期持続投与のinsulinotropic actionの相違— | 外科と代謝・栄養 Vol.56 (第2号), pp.81-89 | [22. 4] |

- | | | | |
|--|---|---|---------|
| 難波 秀行 | 質問紙で調査した女子大学生の身体活動 | 運動疫学研究 Vol.24 (第1号), pp.46-47 | [22. 6] |
| ○ Yamada Y Namba H Date H Kitayama S Nakayama Y Kimura M Fujita H Miyachi M | Regional Difference in the Impact of COVID-19 Pandemic on Domain-Specific Physical Activity, Sedentary Behavior, Sleeping Time, and Step Count: Web-Based Cross-sectional Nationwide Survey and Accelerometer-Based Observational Study | JMIR Public Health Surveill Vol.9, e39992 | [23. 2] |
| ○ 難波 秀行 北 徹朗 小林 勝法 木村 みさか | COVID-19 拡大下における大学生を対象とした WEB を用いた身体活動量測定 | 大学体育スポーツ学研究 Vol.20, pp.20-32 | [23. 3] |
| ○ 難波 秀行 黒坂 裕香 湊 久美子 | 女子大学生のライフスタイルと身体活動量・体力・身体組成の関係 | 千葉体育学研究 Vol.43, pp.31-34 | [23. 3] |
| 黒田 友紀 | 「深い学び」を実現するための校内授業研究とその支援 | 学校教育研究 37号, pp.22-39 | [22. 8] |
| 黒田 友紀 | 校内授業研究を通じた教師の自律性を保障する学校文化の醸成 | 教育方法 51 pp.138-150 | [22.10] |
| Takefumi Igarashi | Life span of solutions for a time fractional reaction-diffusion equation with non-decaying initial data | Global Journal of Science Frontier Research-F Vol.22 (第2号), pp.13-27 | [22. 5] |
| Naoki Kubota ○ Masato Takei | Comparison of limit shapes for Bernoulli first-passage percolation | International Journal of Mathematics for Industry Vol.14 (第01号) | [23. 3] |
| C. Itoi H. Ishimori K. Sato Y. Sakamoto | Universality of Replica-Symmetry Breaking in the Transverse Field Sherrington-Kirkpatrick Model | Journal of Statistical Physics Vol.190 (第4号), pp.65-1-65-9 | [23. 2] |
| ○ So Kitsunozaki Akihiro Nishimoto Tsuyoshi Mizuguchi Yousuke Matsuo Akio Nakahara | X-ray computerized tomography observation of Lycopodium paste incorporating memory of shaking | Physical Review E Vol.105 (第4号), pp.044902-1-044902-11 | [22. 4] |
| Masato NAKAMURA | Profile of energy loss spectrum in impulsive collisions of ions with heteronuclear diatomic molecules: Effects of mass asymmetry in target molecule | Journal of Physical Society of Japan Vol.91 (第4号), 054301 (8pages) | [22. 4] |

- 伊藤賢一 教育分野の科学英語論文を基にした 日本大学理工学部一般教育教室彙報 [23. 4]
阿部里奈 有機合成化学が学べるカードゲームの開発 第113号, pp.11-21
- Katsuhiko Saido Predicting Drifting Polystyrene ACS ES&T Water [22.11]
Koshiro Koizumi Degradation in World Oceans Based Vol.2 (第11号), pp.1976-1983
他8名 on Thermal Decomposition
- 東條真士 火山ガラス微粉末を混和したセメント セメント・コンクリート論文集 [23. 3]
佐藤正己 ト硬化体の強度に及ぼす C-S-H と Vol.76 (第1号), pp.427-435
小泉公志郎 細孔構造の影響
梅村靖弘
- 小泉公志郎 石炭ガス化スラグのケイ酸塩構造 セメント・コンクリート論文集 [23. 3]
石川嘉崇 Vol.76 (第1号), pp.521-527

<口頭発表>

- 北村勝朗 コーチングによる STEAM 教育の可能性：説明的文章完成法を用いた 第70回 工学教育講演会 [22. 9]
理工系大学生の大学教育観の分析から
- 北村勝朗 コーチング研究の方法論としての質的 九州スポーツ心理学会 第36回大会 [23. 3]
研究の位置づけおよび研究の質の評価基準に関する考察
- 難波秀行 運動と健康に関するオンライン研究 第7回 運動と健康：分野横断型勉強会 [22. 9]
の可能性—アプリの可能性—
- 服部英恵 (株)スワロースキー 70年誌編纂について 2022年度 第1回スポーツ産業史 [22. 9]
専門分科会
- 服部英恵 比較文学で明治期陸上競技を読みなおす (コメンテーター) 第273回 日文研木曜セミナー [22.11]
- 黒田友紀 教師と学校の自律的な学習と成長の 日本教育方法学会 第58回大会 [22.10]
支援—生成的な対話 (generative dialogue) に焦点をあてて—
- Naoki Kubota Strict comparison for the Lyapunov exponents of the simple random walk in random potentials Probability and Analysis on Random Structures and Related Topics [22. 8]
- Naoki Kubota Lipschitz-type estimates for the frog model with the Bernoulli initial configuration Workshop on Probabilistic Methods in Statistical Mechanics of Random Media and Random Fields 2023 [23. 1]
- 久保田直樹 フロッグモデルの時間定数における リプシッツ型評価 日本数学会 2023年度年会 [23. 3]
- 坂元啓紀 量子スピングラス模型の RSB 存在定理とその一般化 日本物理学会 2022年秋季大会 一般シンポジウム [22. 9]
「Parisi のスピングラス理論と複雑系研究の発展」

| | | | | | | | |
|-----------------|--------|------------|--------|---|---|----------------------|---------|
| 佐藤系 | 藤森元井 | 冨啓千 | 太翔紀岳 | 新しい Bogoliubov-Harris 相関不等式 | 日本物理学会 | 2022 年秋季大会 | [22. 9] |
| 石坂系 | 森藤元井 | 大洗啓千 | 翔太紀岳 | 一般の偶関数分布に従う Sherrington-Kirkpatrick 模型におけるレプリカ対称性の破れ | 令和 4 年度 | 第 66 回日本大学理工学部学術講演会 | [22.12] |
| 坂系 | 元井啓千 | 啓千 | 紀岳 | 混合 p スピングラス模型のゲージ理論 | 日本物理学会 | 2023 年春季大会 | [23. 3] |
| 小田松村 | 桐尾原松 | 和洋明旦 | 奏介生典 | 粉粒子の形状と溶媒によるメモリー効果の影響 | 日本物理学会 | 2022 年秋季大会 | [22. 9] |
| 中村 | 正人 | | | 暦から地球軌道の離心率を求める | 日本天文教育普及研究会 | | [22. 7] |
| Masato Nakamura | | | | Collisional excitation and dissociation of CO molecules by ion impacts and applications to astrophysics | DPG Spring Meeting of Atomic, Molecular, Quantum Optics and Photonics Section | | [23. 3] |
| ○伊前藤阿五岡 | 藤田原部五岡 | 賢敏慎之介里悠一郎真 | 一和奈一郎紀 | 化学分野の教育ゲームである元素推理ゲームの開発—ゲームの共同開発を介した高大連携の可能性— | 日本工学教育協会 | 第 70 回年次大会・工学教育研究講演会 | [22. 9] |
| ○小石 | 泉川嘉崇 | 公志郎 | 嘉崇 | 石炭ガス化スラグの化学的特性とシリケート構造 | セメント協会 | 第 76 回セメント技術大会 | [22. 5] |
| ○村梅佐小 | 田村藤泉 | 永靖正己公志郎 | 仁弘己公志郎 | セメント水和物のケイ酸構造に及ぼす炭酸化反応の影響 | 日本セラミックス協会 | 第 35 回秋季シンポジウム | [22. 9] |
| ○森佐小梅 | 田藤泉村 | 優正己公志郎 | 希己公志郎 | 水セメント比の違いによるセメント水和物のケイ酸構造に及ぼす炭酸化反応の影響 | 令和 4 年度 | 第 66 回日本大学理工学部学術講演会 | [22.12] |
| ○村佐小梅 | 田藤泉村 | 永正己公志郎 | 仁己公志郎 | セメント水和物の炭酸化反応に及ぼす湿度環境の影響 | 令和 4 年度 | 第 66 回日本大学理工学部学術講演会 | [22.12] |
| ○米伊 | 田藤賢一 | 哲也 | 也一 | 末端にアジド基を有する有機ホスホン酸でアルミナ担体に修飾した白金触媒によるクロロフェノールの水中での水素化脱塩素反応 | 日本化学会 | 第 103 春季年会 | [23. 3] |

<著 書>

- カン ミンギョン 『ドイツ語学への視点・ドイツ語学 同学社 [23. 3]
 時 田 伊津子 からの視座—成田節教授退官記念
 藤 縄 康 弘 論文集—』
 編
- トム・テレツ スプリントの技術と科学 陸上競技社 [23. 3]
 カール・ルイス (翻訳, The Science of Speed The Art
 クリストファー of the Sprint)
 J・アレラノ
 著
 森 長 正 樹
 監訳
 難 波 秀 行
 森 長 正 樹
 山 崎 一 彦
 木 越 清 信
 加 藤 幸 真
 訳

氏 名：安住 文子

学位の種類：博士（教育学）

授与機関：日本大学

取得年月日：令和5年3月13日

学位記号番号：第7402号

主論文題目：感覚への気づきを通した身体の学びの構造に関する研究

（論文要旨）

本研究は、感覚への気づきを通した身体の学びの構造について解明し、動きの学びを支援する指導の在り方へ寄与する知見を得ることを目的としたものである。

第1章では、身体の動きの学びにおいて、感覚への気づきに着目したアプローチの重要性から本研究の意義を見出した。さらに、本研究の主要概念に深く関連する研究の背景および先行研究の動向を踏まえ3つの研究課題を設定した。

第2章における研究課題Ⅰの検討では、初学者の学びの様相は、学びの初期に生じる戸惑いや不安感は、学びの深まりに応じて、克服あるいは回避する課題から、徐々により肯定的な学びの契機として位置づけられる点が明らかとなった。第3章における研究課題Ⅱの検討では、熟達者の学びの様相は、自他を同期させる操作的な体験として位置づけることが重要である点が明らかとなった。それは、学びの対象を、自身から切り離された分析対象としての他者の構造として捉えるのではなく、自身が潜入して動きを誘導し、多層的な読みによって成立する場の構築といった捉え方が重要である点が示された。第4章における研究課題Ⅲの検討では、感覚への気づきを通した学びは、探求的な目標を追求し続ける練習環境の中で、自他を含めた周囲との相互関係を通し、自身を振り返りながら、学びの方策を工夫し、考え、没入し続けていく構造が明らかとなった。

以上の知見から第5章では、感覚への気づきを通した身体の学びの構造モデルを示した。感覚への気づきは、熟達段階に応じた深化がなされ、自己内コミュニケーションのみならず、状況に埋め込まれた活動を通して、自己をとりまく周囲の環境および他者の意図や感覚までも取り込みながら、身体の学びを深化させていくことが重要である点が明らかとなった。最後に第6章では、本研究の成果をまとめるとともに、残された課題として多様な対象者や方法論を用いた研究知見蓄積の必要性を見出した。

編集規定

1. 本誌は、日本大学理工学部一般教育教室の機関誌であり、その目的を本学部と短期大学部（船橋校舎）に所属する教員の学術研究発表とする。
2. 本誌の発行は、年度内2回とする。
3. 本誌には、論文、研究ノート、依頼論文および研究動向の各欄を設ける。
4. 論文・研究ノートは査読制とする。
5. 掲載は編集委員会の決定による。
6. 彙報に掲載された論文・研究ノートは、本教室のウェブサイト上において公開する。

投稿規定

1. 投稿者の1人は、原則として本学部と短期大学部（船橋校舎）に所属する専任教員（特任教授を含む）とする。ただし、編集委員会が特別に許可した者は投稿を認めることができる。
2. 投稿する論文等はいずれも他に未発表のものに限る。ただし、口頭発表およびその配布資料はこの限りではない。
3. 投稿は1人1編とする。
4. 掲載決定後の加筆、訂正は原則として認めない。
5. 投稿者は、編集委員会に①投稿原稿（英文の題目・氏名を付けたもの）、②邦文要旨（600字以内）、③投稿者連絡票を提出する。
注. 原則として電子ファイルで提出すること。
6. 原稿は下記の執筆要領に従うこと。

執筆要領

1. 原稿は、A4用紙を用い、原則として横書きとする。
2. 本文・図・表・注・引用文献を含めて、下記のレイアウトで10ページ以内とする。
3. 和文 一段組 1ページ 1行40字×36行、1文字10.5ポイントとする。
二段組 1行19字×36行×2段、1文字10.5ポイントとする。
4. 欧文 本文が横15センチ×縦20センチ、1行16ポイント、1文字10.5ポイントとする。
5. 図・表は、論文原稿末尾に貼り付け、本文中に挿入箇所を指定する。
6. 注および引用文献の表示は下記の通りとする。
 - (1) 引用文献は通し番号をつけ本文の後にまとめて記載する。
本文中の参照個所に文献の番号を記載する。
 - (2) 各文献は、「著者名・編者名」「引用論文図書名」「出版社・発行地」「発行年」「ページ」を記載する。
 - (3) 欧文の場合、著者名は立体、書名は斜体にすること。
7. 表題等の文字の大きさは例文を参照すること。

編集委員（五十音順）

| | | |
|-------|--------------------------|------------------------|
| 委員長 | 勢力尚雅 (Nobumasa SEIRIKI) | |
| 委員・幹事 | 中原明生 (Akio NAKAHARA) | |
| 委員 | 伊豆原月絵 (Tsukie IZUHARA) | 郭 海燕 (Haiyan GUO) |
| | 北村勝朗 (Katsuro KITAMURA) | 鈴木 孝 (Takashi SUZUKI) |
| | 村上雅彦 (Masahiko MURAKAMI) | 山崎 晋 (Susumu YAMAZAKI) |
| 事務局 | 杉友隆之 (Takayuki SUGITOMO) | |

一般教育教室彙報 第114号

発行日 令和5年10月30日
 発行者 日本大学理工学部 一般教育教室
 勢力尚雅
 印刷者 日本フィニッシュ株式会社
 高橋嘉久

BULLETIN
OF
DEPARTMENT OF GENERAL EDUCATION
COLLEGE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY
NIHON UNIVERSITY
No. 114

CONTENTS

Articles

- Enhanced Hydrodechlorination of 4-Chlorophenol in an Aqueous Solution Using Alumina-Supported Nano-Platinum Catalysts Modified with Organophosphonic Acids
..... Tetsuya YONEDA, Ken-ichi ITO 1

Monograph

- Safe and Odor-reduced Novel Synthesis Method of Rayon for Experimental Class
..... Katsuhiko ISHIMI, Masaki OKADA, Masahiko MURAKAMI 13

- A List of Recent Studies** 21

- Outlines of Doctoral Theses** 27

- Grant-Aided Research** 29