

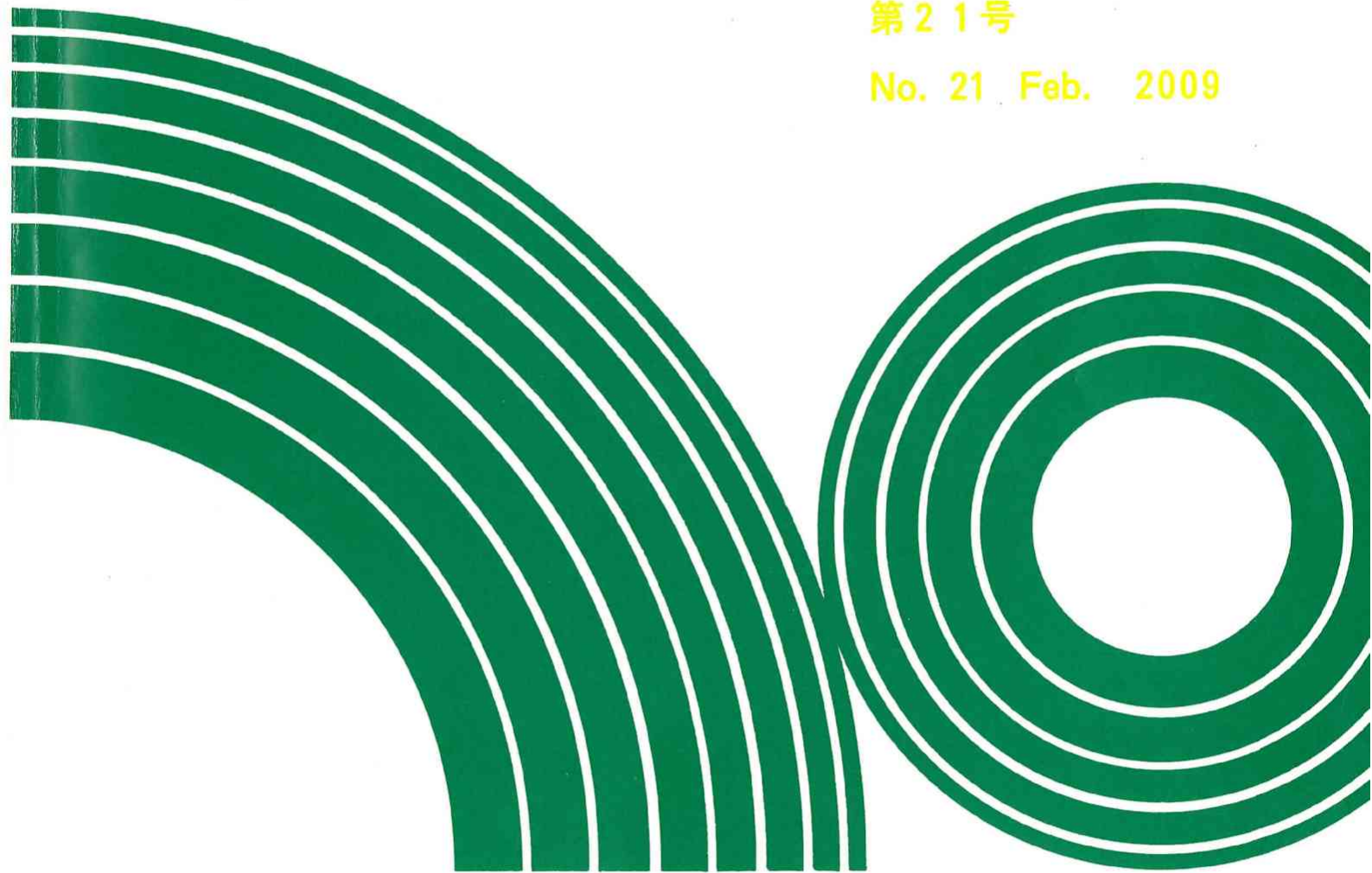
ISSN 0916-2054

理工学総合研究所 研究報告

Science and Technology

第21号

No. 21 Feb. 2009



Kinki University
Research Institute for Science and Technology
Higashi-osaka, Osaka 577-8502 Japan

近畿大学 理工学総合研究所

2009 February

Annual Reports by Research Institute for Science and Technology
ISSN 0916-2054 Science and Technology (Higashiosaka, Osaka)

No. 21

近畿大学理工学総合研究所紀要

Science and Technology

Published by Kinki University

MASAYOSHI KIGUCHI

木口 勝義

Managing Editor

MASAHIKO MAEKAWA

前川 雅彦

Vice-Managing Editor

PUBLICATIONS BOARD

MANABU YUASA

湯浅 学

TATSUO KAWAHIGASHI

川東 龍夫

NOBUYUKI FUKUSHIMA

福嶋 伸之

MASAYOSHI YASUMOTO

保本 正芳

KAZUO KUSUDA

楠田 一夫

Cover Design

Department of Architecture

OSAMU FUJINO

藤野 治

The Head of

Research Institute for Science and Technology

CONTENTS

Stability of Retrograde Motion of a Particle in Sun-Jupiter and Binary Stellar System RW-Monocerotis Manabu Yuasa, M.K.Das, Pankaj Narang, and Masafumi Umetani	1
Accumulation of heavy metals in the organs of wild rodents Takeshi Minami, Hideo Yamazaki, Noboru Ohama	11
Biochemical re-evaluation of GFP-tubulin expressed in mammalian cells Daisuke Furuta, Ryutaro Moriyama and Nobuyuki Fukushima	19
Selenium Speciation in the Eastern Tropical and Subtropical South Pacific Ocean Yuzuru Nakaguchi, Yasunobu Mitsuhashi, Ken-ich Kitahata, Akinori Fujita, Ayako Sumiyoshi, and Yasuko Kawai	25
Syntheses and Characterization of Co(III) Binuclear Complexes Linked by Bis(catecholate); [Co ₂ (dmbpy) ₄ (thBu)] ²⁺ and [Co ₂ (dcbpy) ₄ (thBu)] ²⁺ (dmbpy = 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine, dcbpy = 4,4'-diethylcarboxylate-2,2'-bipyridine, thBu = 3,3',4,4'-tetrahydroxylate-5,5'-di-tert- butylbenzaldazine) Yusaku Suenaga, Yukiko Umehata, Toshie Minematsu and Masahiko Maekawa	35
Assessment of Concrete Corrosion by Carbonic Acid Tatsuo Kawahigashi	45
The Basic Study on Determination of Multi-Elements in Shell by ICP-Atomic Emission Spectrometry ICP 発光分析法による貝殻中の多元素定量に関する基礎的研究 Shinya Arita, Osamu Fujino and Masahiko Maekawa	53
Literacy in Science Orientated College リテラシーとしての大学教育 Masayoshi Kiguchi and Yasushi Kondho	59
Talks given at RIST Colloquium	79
Annual Reports of RIST	83

Talks
given at
RIST Colloquim

We
understand
that the diversity
of the content should be
the energy to construct sound cul-
tural message tomorrow. RIST is thank-
ful to guest speakers for their talks.

No. 304 October 20, 2008

**On the Motion of a Particle in Binary Systems
Including the Effect of Radiation**

M. K. Das
University of Delhi

No. 305 December 3, 2008

What's "Monodzukuri"?

Kenji Ueda
Sanyu Rec CO., Ltd.

Annual Reports of RIST

This report describes researches performed from April 2007 through March 2009 by researchers in RIST. Researches at RIST are primarily performed by members of RIST together with faculty members of Science and Engineering in Kinki University. In every two years, which is the director's term of office, research projects are initiated and completed. The research projects in this term are as follows:

Research Programs carried out during the period April 2007 – March 2009

Division	Project Theme	Representative	Researchers
1	Study on various dynamical systems in space and earth science	M. Yuasa	M. Yasumoto I. Sano (Dept. of Information)
2	Study on the effectiveness of physical understanding and the transfer of the knowledge to next generation	M. Kiguchi	Y. Kindle (Dept. of Physics)
3	On the movement of chemical substances in hydro-sphere and atmosphere	O. Fujino	T. Kawahigashi T. Minami (Dept. of Life Science) Y. Nakaguchi (Dept. of Chemistry) H. Yamazaki (Dept. of Life Science)
4	Syntheses, structures and properties of coordination polymers with multi-functions	M. Maekawa	Y. Suenaga (Dept. of Chemistry)

平成 19, 20 年度プロジェクト研究(1) 「宇宙・地球科学における種々の力学系の研究」

1. 研究者

湯浅 学 (理工学総合研究所) , 保本正芳 (理工学総合研究所)

佐野 到 (理工学部情報学科)

2. 総括

本プロジェクト研究では、それぞれ下記のような分担研究を行った。

- (1) 湯浅は、日本学術振興会と Department of Science and Technology, India (インド科学技術庁) との間で行われている二国間交流事業の日本側 principal investigator として、インドのデリー大学の Dr. M.K. Das (Institute of Informatics and Communication) と連星系や太陽・木星系における微小天体の運動についての研究、Dr. L.M. Saha (Department of Mathematics) とは力学系におけるカオス運動の識別指標についての研究、そして、Dr. H.P. Singh (Department of Astronomy and Astrophysics) と主成分解析法による特異データの抽出や欠落データの補完についての研究をそれぞれ行ない、下記の研究成果[1]~[7]のような成果を得た。
- (2) 佐野は、地球大気エアロゾルに関する研究を行った。特に黄砂時、通常大気時において地上放射計により測定されたカラム量と PM 値のピーク時間値の差に関する研究を行った。また、ADEOS-2 搭載 GLI センサ及び POLDER センサを用いた全球エアロゾル解析、森林エアロゾル検出手法の開発を行った。また、国立環境研究所との共同研究による温室効果ガス変動観測衛星搭載 CAI センサに関する研究、並びに偏光ライダーを用いた PM 推定時における鉛直プロファイル取り扱いに関する研究を行った。研究成果は[8]~[15], [17]~[23]である。
- (3) 保本は(2)に挙げた成果の[8],[12],[15],[21]に関する共同研究をしたほか、偏光放射計(PSR-1000)を用いた偏光測光も継続している。成果は[14]である。また、可視化ソフトの学習の為の E-Learning System の開発を行った。成果[16]。

3. 研究成果

[1] M. Yuasa, N. Yamamoto, M. Umetani and H.P. Singh

Identification of Peculiar Data by Using Restoration Method Based on Principal Component Analysis, Science and Technology, No.19, pp. 1-6, 2007.

[2]H.P. Singh, S.J. Singh, R. Gupta and M. Yuasa

Filling Gaps in Indo-US Stellar Spectral Library Using Principal Component Analysis, IAU Proceedings No.241 Symposium, Cambridge Univ. Press, pp. 101-102, 2007.

- [3] M. Yuasa and L.M. Saha
Indicators of Chaos, Science and Technology, No.20, pp. 1-12, 2008.
- [4] M.K. Das, P. Narang, M. Yuasa and L.M. Saha
On Particle Trajectories in Restricted 3-body Problem Including the Effect of Radiation: Sun-Jupiter System, Astrophys. Space Sci. vol. 314, pp. 59-71, 2008.
- [5] M.K. Das, P. Narang, S. Mahajan and m. Yuasa
Effect of Radiation on the Stability of Equilibrium Points in the Binary Stellar System: RW-Monocerotis, Kruger 60, Astrophys. Space Sci. vol. 314, pp. 261-274, 2008.
- [6] M.K. Das, P. Narang, M. Yuasa and L.M. Saha
Simulation and Characterization of Trajectories in Sun-Jupiter-Comet System, Indian Journal of Radio and Space Physics, in press (accepted on Aug. 13, 2008)
- [7] M. Yuasa, M.K. Das, P. Narang and M. Umetani
Stability of Retrograde Motion of a Particle in Sun-Jupiter and Binary Stellar System RW-Monocerotis, Science and Technology, No.21, in press.
- [8] 向井苑生, 佐野到, 保本正芳
大気エアロゾルと SPM の同期測定が捉えた 2006 年春の黄砂,
日本リモートセンシング学会誌, vol 27, no.1 pp.33-38, 2007.
- [9] S. Mukai, I. Sano, A. Nishimori, M. Satoh, Y. Okada and B. N. Holben,
A comparison of aerosol properties with air pollutants,
Adv. Space Res. vol.39, pp.32-35, 2007.
- [10] S. Mukai, M. Nishina, I. Sano, M. Mukai, N. Iguchi and S. Mizobuchi,
Suspended Particulate Matter sampling at an urban AERONET site in Japan, part 1.
Clustering analysis of aerosols, J. Applies Remote Sensing, 1, 013518, 2007.
- [11] 中口譲, 濱田寛, 須山祐樹, 佐野到, 向井苑生, 2005・2006年東大阪市で捕集された
黄砂粒子の個別粒子分析, 地球化学, 41, pp.155-163, 2007.
- [12] S. Mukai, I. Sano, M. Mukai and M. Yasumoto
Evaluation of Air quality from space, Proc. SPIE, 6745, 6745X1-8, 2007.
- [13] I. Sano, S. Mukai, and M. Mukai,
Fine mode aerosols on a global scale, Proc. SPIE, vol.6745, 67450F1-8, 2007.
- [14] 保本正芳, 佐野到, 向井苑生
東大阪におけるエアロゾルの偏光観測, Science and Technology,
No.19, pp.47-52, 2007.
- [15] S. Mukai, M. Nishina, I. Sano, M. Yasumoto, Y. Nakaguchi, N. Iguchi
and S. Mizobuchi, Hourly Sampling of PM_{2.5} at an AERONET site in
Higashi-Osaka, Japan: Dust Events During Spring 2006, Science and Technology,

No.19, pp.15-22, 2007

- [16]保本正芳
可視化ツールを学ぶ e-learning システムの開発, Science and Technology, No.20,
pp.63-67, 2008.
- [17] 向井苑生, 向井真木子, 佐野到, 井口信和
大気エアロゾルの光学特性と浮遊粒子状物質の相関解析
エアロゾル研究, 23(2), 114-119, 2008.
- [18] 中島映至, 中島孝, 日暮明子, 佐野到, 高村民雄, 石田春磨, N.Schutgens
GOSAT 衛星搭載イメージャーCAI を利用したエアロゾルと雲情報の抽出に関する研究
日本リモートセンシング学会誌, 28(2), 178-189, 2008.
- [19] 岡田靖彦, 佐野到, 向井苑生
非球形粒子の偏光散乱数値シミュレーション
日本リモートセンシング学会誌, 28(4), 375-379, 2008.
- [20] I.Sano, Satellite remote sensing of aerosols,
18th IHP Training Course in 2008, Eds. Masunaga, pp.36-56, 2008
- [21] S. Mukai, I.Sano, K.Ishii, M.Yasumoto, and T.Sugimura,
Atmospheric correction for land observing sensor AVNIR-2, Proc. SPIE, in press.
- [22] I. Sano, M. Mukai, Y. Okada, S. Mukai, N.Sugimoto, I.Matsui, and A. Shimizu,
Improvement of PM2.5 analysis by using AOT and LIDAR data, Proc. SPIE, in press.
- [23] I. Sano, Y.Okada, M.Mukai, and S.Mukai
Aerosol retrieval based on combination use of POLDER and GLI data
日本リモートセンシング学会誌, 29(1), 印刷中, 2009.

平成 19, 20 年度プロジェクト研究 (2) 「宇宙・世界の物理的理解の有効性とその次世代への伝達に関する諸問題の研究」

1. 研究者

木口 勝義 (理工学総合研究所), 近藤 康 (理工学部理学科)

2. 総括

本プロジェクトは近畿大学の理工学部における学生の物理を典型とする科学の習得度がきわめて低くなっていることに危機を感じて、どのような解決策があるかの研究を始めたものである。

木口は天体物理を専攻する理論系の研究者であり、近藤は固体物理を専攻する実験系の研究者である。この2人が毎週集まり、まずアメリカにおける科学教育の考え方を調べるため、American Association for the Advancement of Science が出版している "Science for All American" を検討することから始めた。この報告書の最重要部の3章を近畿大学の現状に即して訳したのが業績 (1) で出版したものである。

第2年目は次世代の人材に伝えたい科学の知識を、科学思想の根本に遡って検討し直し、研究業績 (2) にまとめた。出版するにあたり、まずは興味を引き、読んでいただかないといけないので、内容は草稿を大幅に削除した。ひきつづき研究を続け、単行本として出版できる形まで持っていきたいと思っている。

3. 研究業績

研究課題に直接関連したもの

(1) Y. Kondho and M. Kiguchi, "For Planning the Physics General Education in Kinki University", "近畿大学における物理教育を考えるにあたって", Science and Technology, 2008, no. 20, 49-61,

(2) M. Kiguchi and Y. Kondho, "Literacy in Science Orientated College", "リテラシーとしての大学教育", Science and Technology, 2009, no. 21.

その他

木口 勝義

(3) M. Kiguchi, "Implementaion of Lagrange Scheme Code for Astrophysical Fluid Dynamics" Science and Technology, 2008, No, 20, 13-16.

近藤康

(4) Y. Ota, M. Bando, Y. Kondo, M. Nakahara, "Implementation of holonomic quantum gates by an isospectral deformation of an Ising dimer chain", Phys. Rev. A **78**, 052315-1~5 (2008).

(5) Y. Kondo, M. Nakahara, S. Tanimura, S. Kitajima, C. Uchiyama, and F. Shibata, "Generation and Suppression of Decoherence in Artificial Environment for Qubit System", J. Phys. Soc. Jpn., **76**, 074002-1~11 (2007).

- (6) 近藤康, 中原幹夫, 谷村省吾, “NMR 量子計算のためのハミルトニアンと回転座標系の扱い方”,
日本物理学会誌, **62**, 365~369 (2007)
- (7) Y. Kondo, “Quantum Teleportation without Irreversible Detection: NMR-Experiment”, J. Phys. Soc. Jpn., **76**, 104004-1~7 (2007).

平成 19, 20 年度プロジェクト研究 (3)

研究課題：水圏・気圏における化学物質の動態に関する研究

(1) 研究者

藤野 治 (理工総研), 川東龍夫 (理工総研), 中口 譲 (理工学部・理学科化学コース), 山崎秀夫 (理工学部・生命科学科), 南 武志 (理工学部・生命科学科)

(2) 研究目的と総括

近年、環境科学に包括される広範かつ多様な問題の発生が懸念されている。このような問題の主たる原因は化学物質由来が多く、その特定と動態に関する解明は今後さらに重要となる。

当該プロジェクトチームは、各研究分野における主たる研究テーマを解明することにより、研究課題である「水圏・気圏における化学物質の動態」に関して総括を試みたものである。

各研究分担者の研究課題に関する経過報告概要を以下に要約する。

(3) 研究分担課題

課題 (1)：近年、環境汚染を見出すインディケータとして、生体への汚染物質の蓄積挙動が注目され、特に水棲生物の中でも広く水圏に生息する貝類が指標生物として、さらに石灰化された硬組織に取り込まれた環境物質の拡散度が極めて低く、過去の汚染のインディケータとして興味を持たれている。この硬組織、貝殻や真珠および珊瑚などは炭酸カルシウムを無機主成分としており有機物にはコンキオリンが数%含有されている。その結晶形はカルサイトまたはアラゴナイトで知られており、これら貝の軟・硬組織共に化学、水産学、生物学のみならず結晶学の分野にとっても極めて興味深い物質である。本研究ではこれら貝の硬組織中の微量元素の原子スペクトル分析法および前処理法を用いて高感度高精度定量法の確立や分布などを試みることを目的としたが、さらに上記と同様にカルシウムを主成分としたリン酸塩試料、例えば骨、歯および鱗への適用についても基礎的検討を行った。(藤野 治 担当)

課題 (2)：戦後復興に寄与してきた社会基盤構造物の維持・管理は莫大な財政を伴うもので、今後益々大きな割合を占めるものと予想される。特に、酸による化学的侵食作用は長期にわたるもので、維持・管理への影響度も今後大きくなるものと予想される。

本研究では、酸による侵食作用の劣化過程は、作用を受けるセメント硬化体の配合要因が大きく関与するものと考え、その配合要因と劣化過程の関連について検討した。

その結果、セメント硬化体の酸による腐食・劣化過程は多くの要因に影響を受けるが、硬化体の配合要因も影響を与えることがわかった。(川東龍夫 担当)

課題 (3)：毎年春季に到来する「黄砂」について研究を行った。黄砂試料はパーソナルエアサンプラーにて採取を行い、電子顕微鏡-エネルギー分散型 X 線解析装置 (SEM-EDX) により、粒子の顕微鏡撮影ならびに元素分析を行い、粒子のタイプ別分類を行った。過去 4 年間 (2005~2008 年) 粒径 $2.5\mu\text{m}$ 以上の粒子についてみると、Si-rich 粒子が占める割合は 76.0%(2005 年), 97.0%(2006 年), 94.4% (2007 年), 81.4% (2008 年) と 2006 年と 2007 年は 90%を超えていたのに対し、2005 年と 2008 年は 90%を下回っていた。黄砂の起源と考えられる中華人民共和国やモンゴルの表土について同様にタイプ別分類をした結果、中華人民共和国の表土の Si-rich 粒子の占める割合は 72.0%、

モンゴルの表土では 98.3%を占めていた。この結果は 2005 年の黄砂が中国大陸を起源とし、2006、2007 年の黄砂がモンゴルのゴビ砂漠を起源にしている可能性を示唆した。また、自然起源由来以外の硫黄（人為起源硫黄）についての存在割合を調査した結果、2006 年から 2007、2008 年にかけて徐々に増加する傾向を示し、黄砂粒子に吸着した人為汚染物質の越境汚染が進行しつつある可能性を示唆した。（中口 謙 担当）

課題（4）：環境に排出された汚染物質は大気や河川を経由して輸送され、水圏の底質へ移行する。従って、水圏底質は環境汚染物質の最終シンクであると考えられる。本研究では、水圏底質に記録された汚染物質の濃度変動を時空間解析することで、わが国における環境汚染の現況とその歴史的変遷をその人間活動、産業活動の盛衰と関連付けて解明した。また、環境変遷が生態系に及ぼす影響についても解析を行った。フィールドとしては主に近畿圏の湖沼を対象に研究を実施したが、タイムマーカーとしての有用性から、長崎原爆の痕跡を残している長崎西山貯水池や長崎湾の底質も分析した。さらに、研究の過程で大陸からの越境重金属汚染の可能性が示唆されたので、沖縄から北海道までの僻地・離島に位置する湖沼や中国大陸の湖沼底質についても解析を行った。（山崎秀夫 担当）

課題（5）：人の組織内金属量が加齢によってその蓄積量を増すか、あるいは減少するかを調べた。加齢によりヒト各部位の動脈中カルシウム量とリン量は増加した。これは動脈内にヒドロキシアパタイト結晶の沈着を引き起こしているを意味している。また、大動脈だけでなく一部の小動脈を除き、小さな動脈でも沈着が加齢とともに進行していた。このことから、加齢とともになぜ大小動脈内にヒドロキシアパタイト沈着が進行するのか、また、一部の小動脈で沈着が認められない要因を探るとともに、除去方法についても検討していきたい。（南 武志 担当）

（4）研究業績

- 1) O.Fujino, K.Orimi and M.Maekawa: Determination of Macro- and Microcomponent Elements in Shell of Akoya-gai and its Distribution, Science and Technology,20,17-20(2007)
- 2) O.Fujino, M.Kitatuji, T. Yoshida and S. Umetani: Determination of Lanthanoids in Hard Tissues of Shellfish by ICP-MS with Solvent Extraction, BUNSEKI KAGAKU, 56,47-57(2007)
- 3) M. Kitatuji, T. Yoshida and O. Fujino: Determination of Multi-Elements in Scale and Bone of Fish by Solvent Extraction-Analytical Atomic Spectrometry, Science and Technology, 19,41-46(2006)
- 4) T.Kawahigashi: Effects of Sulfuric Acid Sokution on Cement Mortar, Annual Reports by RIST, No.19, 35-39(2007)
- 5) T.Kawahigashi: Assessment of Mortar Corrosion by Sulfuric Acid, Annual Reports by RIST, No.20, 21-25(2008)
- 6) Nakaguchi, Y., Minami, H., Kitahata, K., Hattori, H., Yamaguchi, Y. and Kato, Y.: Selenium speciation in pore water in marginal sea sediment, Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn.,61, 123-131 (2007)
- 7) 中口 謙, 濱田寛, 須山祐樹, 佐野到, 向井苑生: 2005・2006 年に東大阪市で捕集された黄砂粒子の個別粒子分析, 地球化学, 41, 155-163(2007)
- 8) 中口謙, 北畑謙一, 南秀樹: The accumulation rate and benthic fluxes for selenium in the marginal seas, 近畿大学理工学総合研究所研究報告, 第 19 号, 23-29(2007)
- 9) 向井苑生, 仁科満, 佐野到, 保本正芳, 中口謙, 井口信和, 溝渕正二: Hourly sampling of PM2.5 at an AERONET site in Higashi-Osaka, Japan: Dust Events During Spring 2006(2007)

- 10) Nakaguchi, Y., Kitahata, K. and FUJITA, A: Selenium Speciation in the Western North Pacific Ocean, *Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn.*, 63, in press(2009)
- 11) K. Katahira, M. Ishitake, H. Moriwaki, S. Yoshikawa, O. Yamamoto, T. Fujita, H. Yamazaki : Method for the Estimation of the Past Illegal Dumping Recorded in a Sediment Core, *Water, Air & Soil Poll.*, 179, 197-206 (2007).
- 12) Y. Saito-Kokubu, K. Yasuda, M. Magara, Y. Miyamoto, S. Sakurai, S. Usuda, H. Yamazaki, S. Yoshikawa : Geographical Distribution of Plutonium Derived from the Atomic Bomb in the Eastern Area of Nagasaki, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 273, 183-186 (2007).
- 13) M. Yasuhara, H. Yamazaki, A. Tsujimoto, K. Hirose : The Effect of Long-Term Spatiotemporal Variations in Urbanization-Induced Eutrophication on a Benthic Ecosystem, Osaka Bay, Japan, *Limnol. Oceanogr.*, 52, 1633-1644 (2007).
- 14) K. Saito-Kokubu, K. Yasuda, M. Magara, Y. Yamamoto, S. Sakurai, S. Usuda, H. Yamazaki, S. Yoshikawa, S. Nagaoka, M. Mitamura, J. Inoue, A. Murakami : Depositional Records of Plutonium and ¹³⁷Cs Released from Nagasaki Atomic Bomb in Sediment of Nishiyama Reservoir at Nagasaki, *J. Environ. Radioact.*, 99, 211-217 (2008).
- 15) 三好浩文, 中林貴之, 山崎秀夫: イオン交換膜電気透析装置によるアミノ酸の限界電流密度, 膜, 33, 78-81 (2008).
- 16) 辻本彰, 安原盛明, 山崎秀夫, 廣瀬孝太郎, 吉川周作: 大阪湾における過去 150 年間の環境変化: 微化石群集から読み解く富栄養化の歴史, 第四紀研究, 47, 273-285 (2008).
- 17) 廣瀬孝太郎, 安原盛明, 辻本彰, 山崎秀夫, 吉川周作: 大阪湾における過去 120 年間の珪藻遺骸群集組成変化と人為環境改変・汚染による影響, 第四紀研究, 47, 287-296 (2008).
- 18) A. Tsujimoto, M. Yasuhara, R. Nomura, H. Yamazaki, Y. Sampei, K. Hirose, S. Yoshikawa : Development of Modern Benthic Ecosystems in Eutrophic Coastal Oceans: the Foraminiferal Record Over the Last 200 Years, Osaka Bay, Japan, *Marine Micropaleont.*, 69, 225-239 (2008).
- 19) 吉川周作, 長岡信治, 辻本彰, 村上晶子, 三田村宗樹, 山崎秀夫: 長崎湾飽の浦沖ボーリングコアの岩相層序と放射性炭素年代, 第 18 回環境地質学シンポジウム論文集, 201-206 (2008).
- 20) H. Yamazaki : Historical Trend of Lead Pollution in the Osaka Bay Sediment, *Sci. Tech., Res. Inst. Sci. Tech., Kinki Univ.*, 18, 31-34 (2007).
- 21) Y. Saito-Kokubu, K. Yasuda, M. Magara, Y. Miyamoto, S. Sakurai, S. Usuda, H. Yamazaki, M. Mitamura, S. Yoshikawa : Distribution of Plutonium Isotopes and ¹³⁷Cs Found in the Surface Soils of Nagasaki, Japan, *J. Geosci., Osaka City Univ.*, 50, Art.2, 7-13 (2007).
- 22) H. Yamazaki, S. Yamamoto, K. Kawabata : Historical Trend of the Anthropogenic Heavy Metal Pollution in the Estuary Sediment of Osaka Bay, Japan, *Sci. Tech., Res. Inst. Sci. Tech., Kinki Univ.*, 20, 35-40 (2008).
- 23) S. Tohno, T. Naganuma, N. Ongkana, P. Mahakkanukrauh, Y. Tohno, C. Azuma, Y. Moriwake, T. Minami, H. Maruyama : Increases of calcium and phosphorus in the uterine arteries with aging, *Biol. Trace Elem. Res.*, 116, 111-118 (2007).
- 24) Y. Tohno, P. Mahakkanukrauh, S. Tohno, N. Chattipakorn, T. Kumai, A. Sinthubua, C. Azuma, N. Ongkana, S. Fukushima, T. Araki, T. Minami : Decreases of calcium, phosphorus, zinc and iron in the aortic and pulmonary valves of pig with development, *Chiang Mai University Journal of Natural Science*, 6, 87-100 (2007).
- 25) N. Ongkana, S. Tohno, I.M.P. Payo, C. Azuma, Y. Moriwake, T. Minami, Y. Tohno: Age-related changes of elements in thoracic and abdominal aortas and coronary, common carotid, pulmonary, splenic, common iliac, and uterine arteries and relationships in elements among their arteries, *Biol. Trace Elem. Res.*, 117, 23-38 (2007).

- 26) T. Minami, K. Oda, N. Gima, H. Yamazaki: Effects of lipopolysaccharide and chelator on mercury content in the cerebrum of thimerosal-administered mice, *Environ. Toxicol. Pharmacol.*, **24**, 316-320 (2007).
- 27) S. Tohno, C. Azuma, Y. Tohno, Y. Moriwake, T. Kumai, T. Minami: Increases of calcium, phosphorus, and magnesium in both the right and left fibrous trigones of human heart with aging, *Biol. Trace Elem. Res.*, **119**, 111-119 (2007).
- 28) I.M.Prieto Payo, N. Ongkana, S. Tohno, C. Azuma, T. Minami, Y. Moriwake, Y. Tohno: Moderate accumulation of calcium and phosphorus in the splenic artery with aging and low accumulation of those in the pulmonary artery with aging, *Biol. Trace Elem. Res.*, **119**, 103-110 (2007).
- 29) N. Ongkana, X.-z. Zhao, S. Tohno, C. Azuma, Y. Moriwake, T. Minami, Y. Tohno, High accumulation of calcium and phosphorus in the pineal bodies with aging, *Biol. Trace Elem. Res.*, **119**, 120-127 (2007).
- 30) K. Wunnapuk, P. Durongkadech, T. Minami, W. Ruangyuttikarn, S. Tohno, K. Vichairat, C. Azuma, P. Sribanditmongkol, Y. Tohno: Differences in the element contents between gunshot entry wounds with full jacketed bullet and lead bullet, *Biol. Trace Elem. Res.*, **120**, 74-81 (2007).
- 31) S. Tohno, C. Azuma, N. Ongkana, Y. Tohno, P. Mahakkanukrauh, Y. Moriwake, A. Izu, T. Minami: Age-related changes of elements in human corpus callosum and relationships among these elements, *Biol. Trace Elem. Res.*, **121**, 124-133 (2008).
- 32) N. Ongkana, S. Tohno, P. Mahakkanukrauh, T. Minami, Y. Tohno: Age-dependent increases of calcium, phosphorus, and sodium in the uterine arteries of Thai, *Biol. Trace Elem. Res.*, **124**, 236-242 (2008).
- 33) Y. Tohno, S. Tohno, L. Laleva, N. Ongkana, T. Minami, H. Satoh, T. Oishi, M. Hayashi, A. Sinthubua, P. Suwannahoy, P. Mahakkanukrauh: Age-related changes of elements in the coronary arteries of monkeys in comparison with those of humans, *Biol. Trace Elem. Res.*, **125**, 141-153 (2008).
- 34) L. Ke, S. Tohno, Y. Tohno, C. Azuma, Y. Moriwake, T. Minami, N. Ongkana, W. Wang: Age-related changes of elements in human olfactory bulbs and tracts and relationships among their contents, *Biol. Trace Elem. Res.*, **126**, 65-75 (2008).

平成19, 20年度プロジェクト研究の総括

(1) 研究課題：機能性配位高分子錯体の合成，構造および物性研究

(2) 研究代表者：前川雅彦

共同研究者：末永勇作（兼任教員，理学科化学コース）

(3) 総括：金属イオンと有機配位子を用いて，合目的に様々な配位高分子化合物の合成を試み，その構造および性質を明らかにした。研究内容および研究成果は以下の通りである。

分担課題（1）：アニオンテンプレート法による新規なCu(I)メタラマクロサイクリック-エチレンおよび一酸化炭素付加体の自己集積化（前川担当部分）

（概要）Zeise塩の発見以来，遷移金属-アルケン付加体は生物化学，分離，触媒作用など幅広い分野において，広く興味を引き続けている。しかしながら，単離可能で熱的に安定なコインメタル（Cu(I)，Ag(I)，Au(I)）-エチレン付加体は極めて少なく，なかでもCu(I)-エチレン錯体はCu(I)-C₂H₄相互作用の置換活性な性質から，これまで十分な特徴付けがなされておらず，多核および配位高分子のエチレン付加体の合成および構造研究例については極めて少ないのが現状である。

ところで，近年，ホスト-ゲスト化学の分野において，無機のレセプター化合物の合目的な設計は，クラウンエーテルやカリックスアレンのような有機のレセプター化合物と対比して，発展しつつある超分子化学の分野における興味深いトピックスの1つとなっている。

本研究では，配位子として二座キレート窒素配位部位とターミナルの橋かけ窒素配位部位を有する4',4(2-ピリジル)ピリジン（pprd）を用い，アニオンテンプレート法を用いて，無機のアニオンレセプターを指向した新規なCu(I)メタラマクロサイクリック化合物を自己集積化することを試み，アニオンおよび合成溶媒選択的に，Cu(I)-エチレン配位高分子，カリックス[3]アレン型およびカリックス[4]アレン型構造を有する三核および四核メタラマクロサイクリックエチレンおよび一酸化炭素付加体，イス型構造を有する六核メタラマクロサイクリックエチレン付加体の合成に成功し，その結晶構造および溶液内構造を単結晶X線構造解析および二次元NMR法より明らかにした。これらの結果は，新しい無機のアニオンレセプターを構築する上で極めて興味深い結果である。

分担課題（2）：嵩高い硫黄含有芳香族化合物を用いた銀(I)多孔性配位高分子の構築（末永担当分）

（概要）フェニルチオエーテル基で置換した芳香族化合物は，嵩高い側鎖の立体配置により空孔を有する結晶構造が明らかにされ，細孔内に小分子を取り込むことができる包接化合物のモデルとして研究された歴史がある。銀(I)とパーフルオロジカルボン酸から，直鎖状の配位高分子が合成できるが，ここに，先の硫黄含有芳香族化合物を導入すると，Ag-Sの配位結合が組込まれ，銀(I)と2種の有機配位子からなる配位高分子を構築できることが明らかになった。本研究では，ベンゼン環に4つの-SPh基（LS1），6つの-SPh基を導入した化合物（LS2）とナフタレン環に8つの-SPh基を導入した化合物（LS3）を用いて，銀(I)-パーフルオロジカルボン酸との反応を行ない，その単結晶化に成功した。それぞれ，一次元，二次元，三次元の配位高分子であり，細孔内には溶媒分子が包接されていた。今後，ポリインの包接化合物へ展開していく予定である。

分担課題（3）：酸化還元活性なビスカテコールからなるCo二核錯体の合成と性質（末永担当分）

（概要）H17-18年に引き続き，酸化還元活性なカテコールを2つ有する新たなビスカテコール配位子を合成，そのCo二核錯体の合成と性質について研究した。末端配位に4種のN-Nドナー配位子（2,2'-ビピリジン，4,4'-ジメチル-2,2'-ビピリジン，4,4'-ジエチルカルボニル-2,2'-ビピリジン，2,2'-ジピリジルアミン）を用いて4種の異なる二核錯体を合成し，¹H-NMR（2D-cosy，温度可変NMR），元素分析により同定した。化学的酸化による電子スペクトル変化や電気化学的

な性質をサイクリックボルタモグラムから検討した結果、二核錯体の化学的酸化の起こり易さが、末端配位子に含まれるN原子のpKaと関係していることがわかった。

(4) 本プロジェクトに関連した研究成果

(a) 学術論文

(1) "Bowl-shaped Cu(I) metallamacrocyclic ethylene and carbonyl adducts as structural analogues of organic calixarenes", M. Maekawa, H. Konaka, T. Minematsu, T. Kuroda-Sowa, M. Munakata and S. Kitagawa, *Chem. Commun.*, 2007, (48), 5179-5181.

(2) "A unique chair-shaped hexanuclear Cu(I) metallamacrocyclic C₂H₄ adduct encapsulating a BF₄⁻ anion", M. Maekawa, A. Nabei, T. Tominaga, K. Sugimoto, T. Minematsu, T. Okubo, T. Kuroda-Sowa, M. Munakata and S. Kitagawa, *Dalton Trans.*, 2009, (3), 415-417.

(3) "Effect of nitrogen-donor ancillary ligand on oxidation behavior of Co(III) binuclear complexes with conjugated bis(catecholate) ligand", Y. Suenaga, Y. Umehata, Y. Hirano, T. Minematsu and C. G. Pierpont, *Inorg. Chim. Acta*, 2008, (361), 2941-2949.

その他、他の共同研究者との共同著書1件、共同原著論文7件を発表(省略)。

(b) 学会発表

(1) アニオンテンプレート法による新規なCu(I)およびAg(I)配位高分子の自己集積化(近畿大理工学総研・近畿大理工・京大院工)○前川雅彦・富永登志・鍋井淳宏・大久保貴志・黒田孝義・宗像 恵・北川 進, 日本化学会第88春季年会, 2008年3月26-30日, 東京(立教大学池袋キャンパス), 口頭発表(2E5-48)。

(2) 新規なCu(I)メタラマクロサイクリックエチレン付加体の合成および構造(近畿大理工・近畿大理工総研・京大院工)○富永登志・鍋井淳宏・前川雅彦・大久保貴志・黒田孝義・宗像 恵・北川 進, 第58回錯体化学討論会 2008年9月20-22日, 金沢(金沢大学角間キャンパス), ポスター発表(2PA-026)。

(3) 三重結合で連結したCo(III)二核錯体の酸化還元挙動(近畿大理工)○平野泰広・末永勇作, 第57回錯体化学討論会, 2007年9月25-27日, 名古屋(名古屋工業大学), ポスター発表(1PA-005)。

(4) ビスカテコールCo(III)二核錯体におけるN-Nドナ-配位子の影響(近畿大理工)○梅畑優貴子・末永勇作, 第57回錯体化学討論会, 2007年9月25-27日, 名古屋(名古屋工業大学), ポスター発表(1PA-028)。

(5) Oxidation Behavior of Binuclear Cobalt Complexes with Bis(catecholate) Ligands, O.Y. Suenaga・Y. Umehata・Y. Hirano, Joint ACS-AIChE Rocky Mountain Meeting, Aug. 29-Sep. 1 2007, Denver, Colorado, USA.

(6) 三重結合で連結したビスカテコールの分子構造と電気化学的な性質(近畿大理工)○末永勇作・梅畑優貴子・平野泰広, 日本化学会第88春季年会, 2008年3月26-30日, 東京(立教大学池袋キャンパス), ポスター発表(2PC-094)。

(7) カテコールを含む多核金属錯体の合成とレドックス能 (近畿大理工) ○梅畑優貴子・末永勇作, 第32回有機電子移動化学討論会, 2008年6月26-27日, 東大阪 (近畿大学), 口頭発表 (0-7) .

(8) 硫黄含有芳香族化合物を用いた銀(I)多孔性配位高分子の合成と構造 (近畿大理工) ○上田章悟・末永勇作, 第58回錯体化学討論会, 2008年9月20-22日, 金沢 (金沢大学角間キャンパス), ポスター発表 (1PA-089) .

(9) カテコールを含む多核金属錯体の合成と酸化還元挙動 (近畿大理工) ○梅畑優貴子・末永勇作, 第58回錯体化学討論会, 2008年9月20-22日, 金沢 (金沢大学角間キャンパス), ポスター発表 (1PA-073) .

その他, 他の共同研究者との共同学会発表 (国内外の口頭およびポスター発表を含む) として7件を発表 (省略) .

以 上

平成 21 年 2 月 25 日 印刷
平成 21 年 2 月 28 日 発行

近畿大学理工学総合研究所 研究報告 第 21 号

編集兼発行者 近畿大学理工学総合研究所
〒577-8502 東大阪市小若江 3-4-1
電 話 06-6721-2332

印 刷 所 近畿大学 管理部 用度課(出版印刷)

(非売品)
