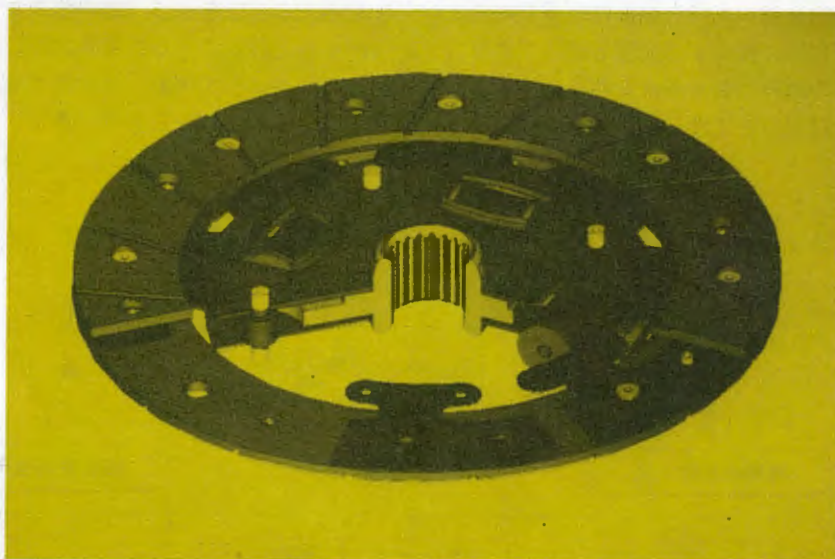


T E C H N O R I D G E



WINTEC



202
1994

イオン認識性色素.....	2
技術アドバイザーの紹介.....	6
平成5年度学会発表リスト.....	7
設備紹介.....	8

イオン認識性色素

研究開発部 谷口久次

1. 機能性色素 (Functional Dyes)

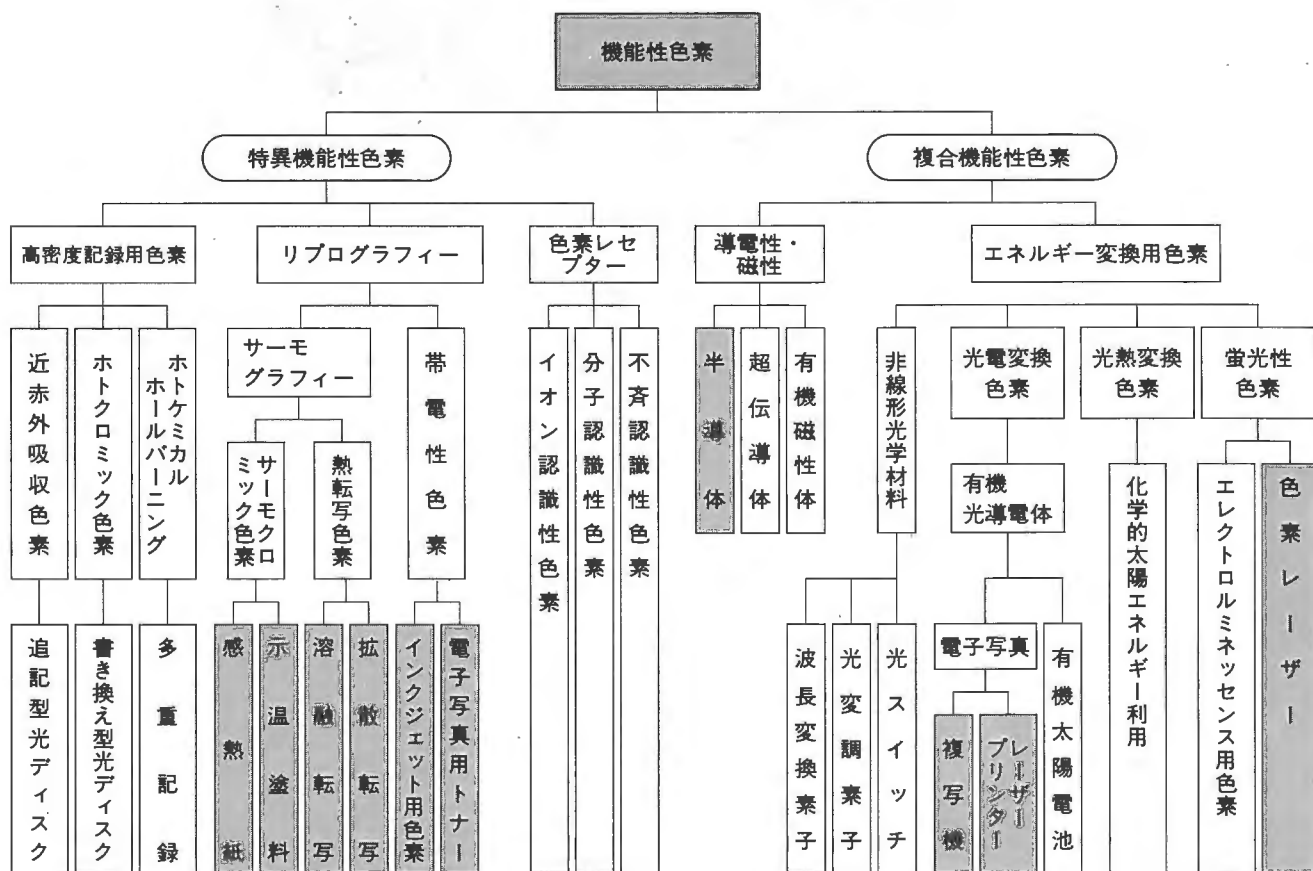
1856年、英国の W. H. Perkin による合成染料の発見以来、つぎつぎと新しい人造染料（有機系色素）が合成され、染料の化学及びその製造に関する企業は、大いに発展してきた。

和歌山県における染料・顔料の産地においても、1914年（大正3年）、由良浅次郎によるわが国で初めてのアニリンの工業的製造の成功を契機に、多くの染料・顔料製造企業が誕生し、現在まで発展し続けてきた。

ところで、染料や顔料に要求される共通の性質として、光や熱などに対する安定性（堅牢性）が極めて重

要なものとなってきた。しかし、最近では、色素の変色を逆に利用し、新しい製品の開発に結びつけることが重視されている。例えば、熱を媒体として変色する系を感熱紙として製品化し、ファクシミリの出力や、電車の切符、商店の情報管理用ラベルに利用するなどの例がこれにあたる。¹⁾

このような、観点のもとで、従来の染料・顔料の概念を越えた機能をもつ一群の化合物を、「機能性色素」（図1）と呼ぶことが提案された。この提案は、1970年代の後半に、大河原 信、黒木宣彦、北尾悌次郎の諸氏によってなされたものである。¹⁾



■：実用段階またはそれに近いもの、□：研究段階（いずれも、およその区分）

図1 いろいろな機能性色素とその分類

2. イオン認識性色素

図1に示したいろいろな機能性色素の中に「イオン認識性色素」というのがある。これは、いまは研究段階のものであるが、おもしろい用途が開けるのではないかという期待のため、発表された幾つかの論文をここに紹介する。

まず、H-G. LöhrとF. Vögtle によって提案された Chromoionophore(クロモイオノフォア)という概念がある²⁾。これは、図2に示すように色素部分と金属イオンを捕捉する部分を結び付けた化合物である。イオノフォア部分で金属を捕捉すると、その電子的影響が色素部分までおよび色の変化が起こるというものである。



Figure 2 Scheme of the molecular construction of a chromoionophore.

例えば、図3-図8に示すように色素を導入したアザクラウンエーテル類がある。これらは、金属イオンを捕捉すると、吸収極大が、短波長側、または長波長側に移動する。

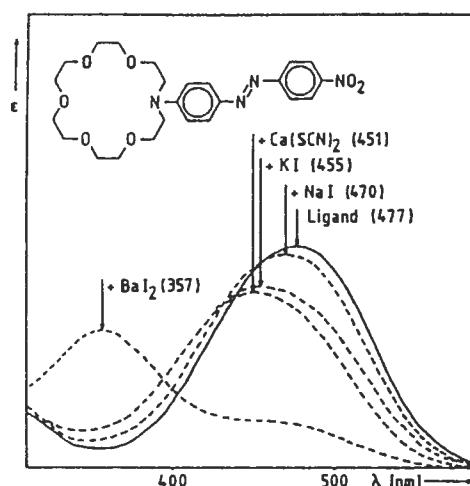


Figure 3 Absorption spectra of the chromoionophore 3: free ligand and in the presence of salts; solvent, acetonitrile ($\lambda_{\max}$ in nanometer).^{13,14}

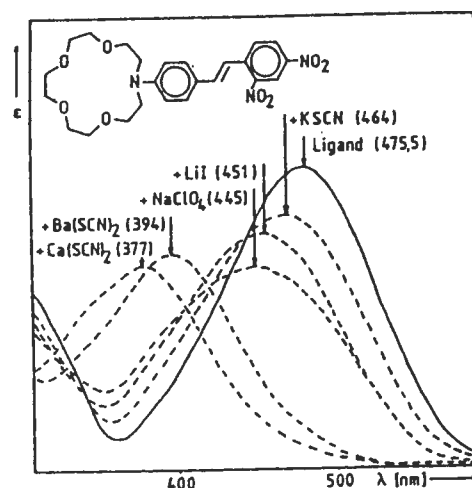


Figure 4 Absorption spectra of the chromoionophore 5: free ligand and in the presence of salts; solvent, acetonitrile ($\lambda_{\max}$ in nanometer).^{13,14}

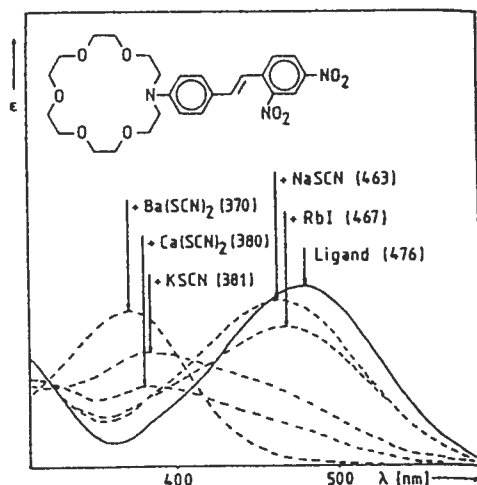


Figure 5 Absorption spectra of the chromoionophore 6: free ligand and in the presence of salts; solvent, acetonitrile ($\lambda_{\max}$ in nanometers).^{13,14}

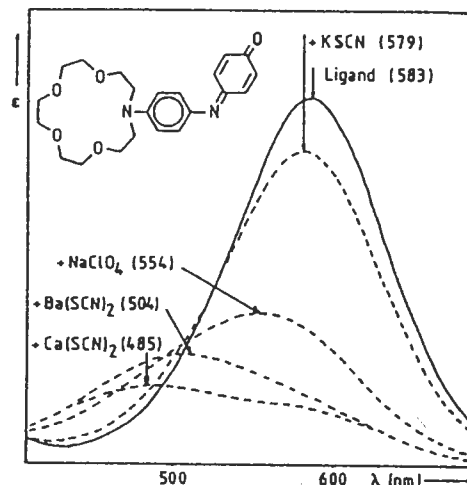


Figure 6 Absorption spectra of the chromoionophore 9: free ligand and in the presence of salts; solvent, acetonitrile ($\lambda_{\max}$ in nanometers).^{13,14}

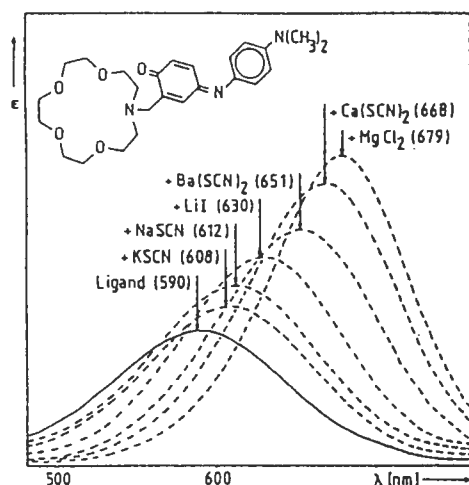


Figure 7 Electron spectra of the ligand 13 in acetonitrile and under addition of salts ($\lambda_{\max}$ in nanometers).^{14,24}

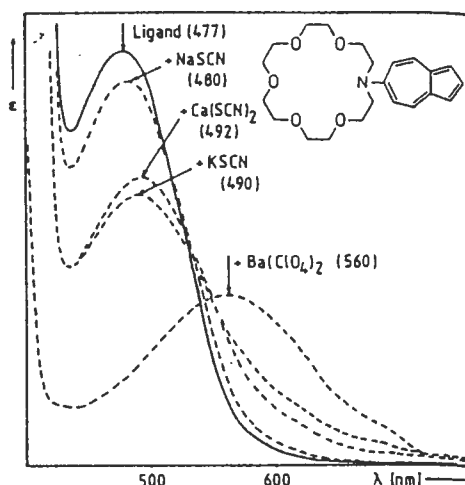
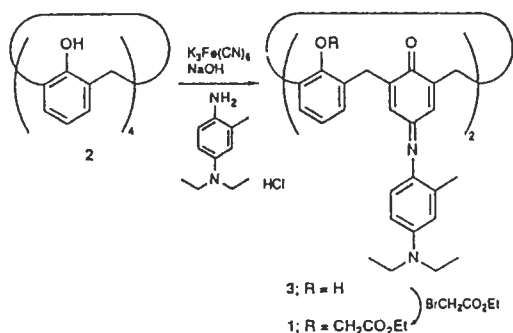


Figure 8 Electron spectra of ligand 16 in acetonitrile and under addition of salts ($\lambda_{\max}$ in nanometers).^{14,24}

次に、イオノフォア部分にカリックスアレーンを用いた化合物を紹介する。スキーム I に示した化合物 1 は 99% EtOH 中で青色である ($\lambda_{\max}$ 609nm、 $\epsilon_{\max}$ 35000)。しかしながら、図 9 に示すように化合物 1 の 99% EtOH 溶液に $\text{Ca}(\text{SCN})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を加えると大きな長波長シフト (Bathochromic shift) が起こり、また、吸収強度が増大する。化合物 [1] と $[\text{Ca}^{2+}]$ が 1 : 100 のとき、新しい吸収バンドが近赤外領域 719nm に現れる。ところが、化合物 1 の 99% EtOH 溶液に、NaSCN、KSCN や $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ を加えたときには、吸収極大が少し長波長側にシフトしただけであった。これらのことは、化合物 1 は、 Ca^{2+} イオンに対して選択性があることを示唆している。



Scheme 1

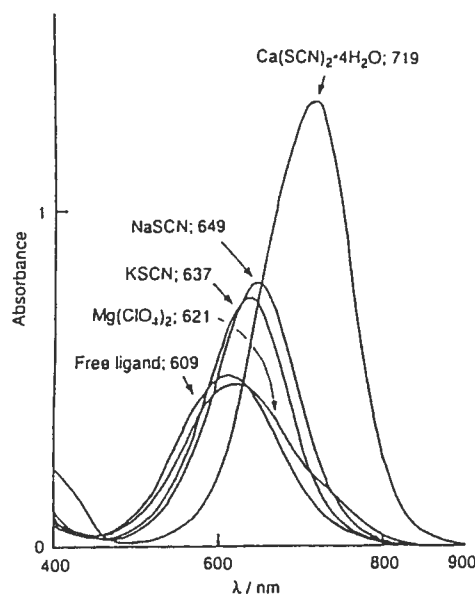


Fig. 9 Influence of added NaSCN, KSCN, $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ and $\text{Ca}(\text{SCN})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: $[\text{metal salt}]/[1] = 100$, $[1] = 1.5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$

くの金属塩は有機溶媒に不溶であるという事実を用いたものである。例えば、Dibenzo-18-crown-6 は CHCl_3 や CH_2Cl_2 に容易に溶けるが、水には不溶である。同様に NaCl は水に溶けるが、たいていの有機溶媒に不溶かまたはほとんど溶けない。

同容量の CHCl_3 と水を混合して振りまぜ、しばらくたつと二層に分離してしまう。Dibenzo-18-crown-6 を CHCl_3 - 水の混合物に加えると、それは、有機層に溶ける。同様にピクリン酸ナトリウムのような塩は水層に溶ける (図 10)。ピクリン酸は芳香環に 3 つのニトロ基が存在するので黄色である。そのため、目視、あるいは UV スペクトルによって定量的に検出され得る。 CHCl_3 、水、ピクリン酸ナトリウムの混合物が一つの容器の中に存在するとき、上部の水層は黄色である。たとえ振り混ぜても、 CHCl_3 層は無色である。ここにクラウンエーテルを加えると、それは CHCl_3 に溶解する。リガンド (クラウンエーテル) はその錯

3. イオン認識能の評価⁴⁾

3-1. 抽出技術 (Extraction Technique)

カチオン binding 能の評価はイオノフォアの性質を理解するうえで最も重要なことである。カチオン binding 能を評価するために最も早くから行われてきたものは "Extraction Technique" として広く知られているものである。これは、たいていのイオノフォアが水に不溶かまたはほとんど溶けないという事実と多

体形成能によってナトリウムイオンを捕まえる。もし、全てのナトリウムイオンが Crown/CHCl₃ 層に抽出されるならば、その対アニオンも有機層に抽出されることになり、水層は無色にならなければならない。抽出の程度は Beer の法則を用いて、定量され得る。

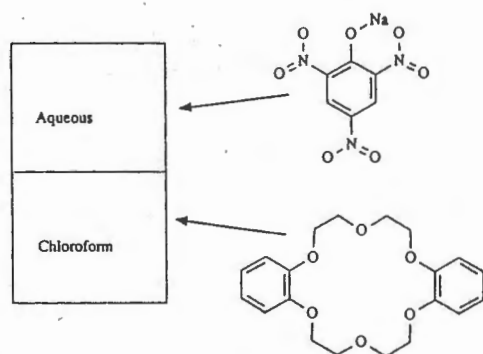


Figure 10 Partitioning of crown and sodium picrate between water and chloroform solution

3-2. Homogeneous Cation Biding Constant

均一溶液のなかで測定するカチオン binding 定数は図 11 に示すような反応の平衡定数以外の何物でもない。これを安定化定数 (Stability Constant) と呼ぶ。

この定数は通常 K_s という記号で表される。どのような平衡定数でも、それは、反応が進む方向の速度 (k_f) と反応が逆方向に進む速度 (k_r) の比である。

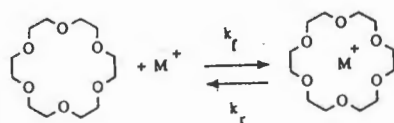


Figure 11 Cation complexation equilibrium for 18-crown-6 and a metal cation (M^+)

安定化定数を決定するためには、次の 4 つの方法がよく用いられる。

(1) Conductance 法

この実験は一定温度の槽の中で、適当な溶媒中のアルカリ金属塩の溶液について行われる。この溶液の抵抗が、その目的用に作られた容器の中で決定される。測定はクラウンエーテルの濃度をカチオン濃度の 5 倍濃度まで順次加えることによって行われる。

(2) Titration Calorimetry 法

反応の自由エネルギー (ΔG)、エンタルピー (ΔH)、エントロピー (ΔS) を決定することによって安定化定数を求める。

(3) NMR 法

この方法は錯体とその非錯体間のケミカルシフト値と半値幅の差によって安定化定数を求める方法である。

(4) イオン電極法

最も多方面に利用できる方法でイオン電極を用いて行う方法である。Petersen と Fresdorf によって開発

された。この方法はイオン電極、恒温槽、ポルトメーターのような安価な装置を用いて行えるため重要である。

なお、安定化定数を求める前の実験として、錯体がどのような錯体、例えば 1 : 1 錯体、かを決定する必要がある。我々は、その実例をタコ型カリックスアレーン⁵⁾に対して行った。

4. 応用

スキーム I に示した化合物は人間の血漿の中に含まれる Ca^{2+} イオンの光学センサー³⁾として臨床に応用できるイオン認識性色素である。

また、ある種のカリックススフェランドは銀イオン⁶⁾を捕捉し、これは、癌の放射性免疫療法に用いられる。

これらの例のように、医療方面に利用できる。

他にも、いろいろな用途が考えられよう。

文献

- 1) 時田澄男、現代化学、1993年 9 月号、pp51-57.
- 2) H-G. Lohr and F. Vogtle, *Acc. Chem. Soc.*, **1985**, *1*, 18, 65-72.
- 3) Y. Kubo, S. Hamaguchi, A. Niimi, K. Yoshida, and S. Tokita, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 305-307.
- 4) G. W. Gokel, "Crown Ethers and Cryptands" Monographs in Supramolecular Chemistry, J. F. Stoddart Ed., Royal Society of Chemistry: Cambridge, **1991**, Chapt. 3.
- 5) E. Nomura, H. Taniguchi, K. Kawaguchi, and Y. Otsuji, *J. Org. Chem.*, **1993**, *58*, 4709-4715.
- 6) W. I. I. Bakker, W. Verboon, and D. N. Reinhoudt, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 71-72.



谷口 久次
(工学博士)
主任研究員
専門：有機合成

デザインの本質を探る



ケイプランニング 木下重弘

唐突ですが、私は20年間デザインというカタカナ4文字と交友関係にあります。おつきあいの期間として20年は長い様ですが、まだ彼女の本心すら捉えられておりません。彼女は外見的には非常に美形で、飾っておくにはたいへん価値があり重宝されるのですが、ハートの部分に触れようとすると思いがたり、とてもデリケートで気まぐれであります。

それだけに、ついその魅力に取りつかれてしまい、日々「あーでもない、こーでもない」と格闘している次第です。

デザインは身の回りのあらゆる形あるものに係わりがあり、宇宙規模の中で生き続けています。

ある辞書には、“あらゆる造形活動に対する計画を指し、機械の設計から絵画の下絵までが含まれる。”とあまりにも簡単な概念で表現されています。

まだまだ、デザイン修行中と自負している私にとっては複雑怪奇なものです。

デザインの分野を考えても種々な角度からいくつかに分けることができます。

例えば、インダストリアルデザイン（プロダクトデザイン・ビジュアルデザイン等）、グラフィックデザイン、インテリアデザイン、ファッションデザイン、テキスタイルデザイン、スペースデザイン…etc. 様々な呼称があります。それは分類上の便宜からくる用語で日々増え続けています。

しかし、それは相互に関係があり、決して独自で成り立つものではないと考えています。

もし、言葉で表現せざるを得ない場合は、………

『製品または作品の目的・用途・機能・経済性・生産方式などの抽象的条件と、材料・加工技術などの具体的な条件を前提とし、これらを総合しつつ、最終的には形態と色彩の決定として表示される。』としか言えません。

アイデアから完成に至る、長いデザイン行程のなかで最も重要視されるのは初期段階の構想です。この段

階でかなりの時間と労力を費やさずに、よく言われる“おもいつき…”ってやつで進めてしまうと最終段階でトラブルが発生し、後戻りして結果的には余分な時間と費用がかかってしまう事が多々あります。

一般的に、斬新なデザインを高く評価される傾向にありますが、それはあくまで見たためであり、正しい評価とは言えないと思います。私自身そうであるように、どうしても色・柄・形状を優先してしまい、どのように生産され、どういうところで、どんな方に、いくらかで販売されるのか…？までを深く考えないで進めてしまう場合があります。

やはり、デザインというのは生産設備・流通形態・市場価格・消費者ニーズ・環境問題等、あらゆる分野でメリットが生まれるようにトータル的な立場で考えてゆかねばなりません。

デザイン依頼者と我々デザイナーとは、初期段階で納得ゆくまで討論を交し、段階を追って検討を重ねてゆける、信頼関係の中で進めて行けることが理想と言えます。そのためには、デザイナーの自己主張だけでは進めず、デザイン段階が終わったからと言って知らぬふりをせず、その製品の売れ行きまで気にかけて行かねばなりません。

「生む」苦しみを知るとともに「育てる」重要さを十分に理解した上で、今後ずっとデザインに係わって行きたいと思っています。

なにやら、知らぬ間に御託を並べてしまいましたが私が常日頃、思っていることはデザイナーというカタカナ商売はカッコイイものではなく、縁の下の力持的な存在であることです。

あくまでデザインを異性と想い、好きだからこそ興味を持ち、できるだけ奇麗に、魅力的にしたいと力を注ぎ続け、永遠に付き合っていきたいと……。

そして、いつまでも『夢』を提供できる仕事でありたいと願っています。

平成5年度 学会発表リスト

論文 (9報)

- Modification of Cotton Fiber by Low Temperature Plasma, S. Kubota, K. Emori, J. Photopoly. Sci. Tech., **6**(3), 353-360(1993)
- Binding Properties of p-(Phenylazo)calixarenes for Metal Ions, E. Nomura, H. Taniguchi, and etc., Bull. Chem. Soc. Jpn., **66**, 3797-3801(1993)
- Catalytic Ability of Flexible Octopus-Type Calix[6]arene in Ester-Forming Reactions and Its Structural Properties, E. Nomura, H. Taniguchi, and etc., J. Org. Chem., **58**, 4709-4715(1993)
- Calixarene-Catalyzed Generation of Dichlorocarbene and Its Application to Organic Reactions: The Catalytic Action of Octopus-type Calix[6]arene, E. Nomura, H. Taniguchi, and etc, Bull. Chem. Soc. Jpn., in press
- Calixarene-Catalyzed Permanganate Oxidation of Organic Compounds, E. Nomura, H. Taniguchi, and etc, Bull. Chem. Soc. Jpn., **67**, 309-311(1994)
- 無水コハク酸とオキシラン類との共重合体の合成とそれらの生分解性、前田育克、中山敦好、その他、高分子論文集, **50**(10), 723-729(1993)
- BIODEGRADATION OF METHYL RED AND IDENTIFICATION OF ITS METABOLITES, M. NAKAKA, S. TAMURA, AND etc, Chemistry Express, **8**(8), 641-644(1993)
- Synthesis and Properties of Polymer-Supported Cyanoaromatic Compounds, K. Mizuno, T. Kobata, and etc, Chemistry Letter 1349-1352(1993)
- Removal of Organic Acids from Wine by Adsorption on Weakly Basic Ion Exchangers: Equilibria for Single and Binary Systems, W. Takatsuji, H. Yoshida, SEPARATION SCIENCE AND TECHNOLOGY., in press

口頭発表 (25題)

- ウェットホワイトシェービング屑のゼラチン原料への利用、元吉治雄、石原矩武、その他、5.5.28, 東京都
- 「再織り布」製織の自動化、藪内 武、その他、5.6.14-15, 大阪科学技術センター
- 尿素樹脂の改質に関する研究 (I) 尿素-ジメタクレート系ポリマーアロイの合成、伊藤 修、久保田静男、5.5.31-6.02, 国立京都国際会館
- 工業用編み針の画像寸法検査選別装置の開発、前田裕司、その他、5.10月, 早稲田大学
- 多元的理解による科学的思考を促進する I T S の構想、石野久美子、池田 満、その他、5.7.26-29, 中央大学後楽園キャンパス
- 科学的思考を支援する IES の設計、石野久美子、池田 満、その他、5.8.05-06, 東京理科大学
- 科学的思考を支援する IES Galileo の設計、中垣史朗、石野久美子、その他、5.11.21, 大阪工業大学
- 低温プラズマによる綿繊維の減量改質加工、久保田静男、江守孝三、5.6.24, 東京都
- p-アセチル- α -メチルスチレンの重合と生成ポリマーのキャラクタリゼーション、山田文一郎、久保田静男、その他、5.7.09, 神戸市
- アミノホスファゼンを硬化剤に用いたエポキシ樹脂の合成、久保田静男、伊藤 修、5.7.09, 神戸市
- 低温プラズマによる綿繊維のウォッシュ・アンド・ウェア加工、久保田静男、その他、5.7.10, 福井市
- SYNTHESIS OF EPOXY RESINS CURED WITH AMINOPHOSPHAZENES, S. Kubota, O. Ito, 5.12.13-17, オーストラリア
- ボタン用不飽和ポリエステル廃棄物の再利用、久保田静男、伊藤 修、6.3.30, 青山学院大学
- 嫌気性微生物による合成染料の脱色に関する研究、中岡元信、南広巳、その他、5.12月 つくば大学
- 無水コハク酸と各種オキシランとの交互共重合による生分解性ポリエステル合成、前田育克、その他、5.7月, 神戸市
- 無水コハク酸と各種オキシランからの共重合体の酵素加水分解性、中山敦好、川崎典起、林和子、山本襄、前田育克、5.10月, 東京都
- 無水コハク酸と各種オキシランからなる生分解性高分子材料の開発、前田育克、その他、6.1月, 東京都
- 熱処理による $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ 薄膜の作製 II, 小畑俊嗣、中村 嵩、その他、5.9.27-30, 北海道大学
- 熱処理による $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ 蒸着膜の結晶化 (II), 小畑俊嗣、中村 嵩、その他、5.11.26-27, 大阪工業大学
- Structure and Catalytic Ability of Octopus-Type Calix[6]arene, H. Taniguchi, E. Nomura, and etc 5.6.02-04, 久留米市
- Catalytic Ability of Octopus-Type Resorcinol Calixarene in the Phase Trans Reactions, K. Kikukawa, E. Nomura, H. Taniguchi, and etc, 5.6.02-04, 久留米市
- HPDE (ダイオキシンの発生がない新規抗菌防臭剤) 谷口久次、中川和城、その他、5.6.14-15, 大阪市

- ・カリックスアレーン類に関する研究について、谷口久次、5.7.29、大工研
- ・タコ型レゾルシノールカリックスアレーン類の相間移動触媒能、谷口久次、野村英作、その他、5.9.28、西宮市
- ・カリックス〔6〕アレーン誘導体存在下におけるジエンと I_2 とのC T錯体の形成、野村英作、谷口久次、その他、6.3.29、東京都

＜設備紹介＞ 金属万能材料試験機 (平成5年度 日本自転車振興会 補助設備)

新しい計量法にともなうS I単位系での試験に対応し、従来の材料試験はもちろん、新たな機能も有した試験機を設置しました。各種材料や部品の試験とデータ処理ができ、負荷コントロール制御が可能な機種です。たとえば金属、木材、高分子、コンクリートなどの材種に対して、単純な引張、圧縮、のほか一定荷重保持、定速負荷制御、定速ひずみ制御など幅広い試験に対応します。

機器名 金属万能材料試験機
 メーカー 株式会社 東京衡機製造所
 型 式 R U E III-50 G A 型
 主要構成 試験機負荷本体
 最大能力：500 K N
 計測制御装置
 T K-18 A
 データ処理装置
 パソコン、プリンター、X Yプロッター
 伸び検出機
 荷重検定器



ハイスピードビデオ (平成5年度 日本自転車振興会 補助設備)

人間の目では“速くて見えない”高速現象を可視化するハイスピードビデオを設置したので紹介します。生産ライン、研究開発、設計・試作などにおける「高速」「突然」「複雑」な現象をカラー撮影し、即座にスロー再生によって目でみて高速な現象が確認できます。設計製作の基礎データを取得したり、高効率な生産ラインの立ち上げ、機械等のシステムの開発、改善などに利用できます。

機器名 ハイスピードビデオ
 メーカー 株式会社 ナック
 型 式 H S V-1000
 主要構成 高速度カラーカメラセット
 ビデオカセットレコーダー
 カラーモニター
 ストロボライトシステム
 ファイバースコープ
 仕 様 録画速度：500、1000コマ/秒
 記録時間：14分 (S T-120ビデオカセット)
 再生：ノーマル、スチル、正逆ステップ、連続可変



電子メールによる技術相談受付業務を開始いたしました。電子メールは、インターネット、Niftyserve、PC-VAN で下記アドレスへ。 consultation@wakayama-kg.go.jp

編集後記

春らしい季節となりました。

センターでは、本館新築のため、解体工事が始まっています。来年春には、新しい装いで業務がスタートすることになります。この間、御利用の皆様方には、御迷惑をおかけすることになりますが、よろしくお願い致します。

表紙写真：クラッチディスクのソリッドモデル。
 構造が理解しやすいようにカットモデルにしている。(I-DEAS)

平成6年3月25日印刷 平成6年3月31日発行

TECHNORIDGE 第202号

編集・発行 和歌山県工業技術センター

和歌山市小倉60番地

TEL(0734)77-1271 FAX(0734)77-2880

皮革分場

和歌山市雄松町3丁目45番地

TEL(0734)23-8520 FAX(0734)26-2074

印刷所 昇和印刷