

〔 数 理 科 〕

〔 区 分 A 〕

Importance of Product Desorption in Enantioselective Hydrogenation of ()- α -Phenylcinnamic Acid with Cinchonidine-Modified Pd/TiO₂ Catalyst: Effect of Additives

Yuriko Nitta

Niihama National College of Technology

Chemistry Letters, pp635-636, (1999)

Addition of amines, especially benzylamine, to the reaction mixture of (*E*)- α -phenylcinnamic acid with a cinchonidine-modified palladium catalyst resulted in much enhanced activities and fairly increased enantioselectivities. The preferential acceleration of the selective reaction is attributable to the effective desorption, assisted by the added base, of the hydrogenated molecules from the modified sites.

Comparison of Chiral Modifiers in the Pd Catalysed Hydrogenation of Phenylcinnamic Acid and Isophorone

Antal Tungler^{*1}, Yuriko Nitta^{*2}, Karina Fodor^{*1}, Gabriella Farkas^{*1}, and Tibor Mathe^{*3}

^{*1} Department of Chemical Technology, Technical University of Budapest, ^{*2} Niihama National College of Technology, ^{*3} Res. Group for Organic Chemical Technology of the Hungarian Academy of Sciences

Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 149, pp135-140, (1999)

The asymmetric induction of (-)-dihydroapovincaminic acid ethyl ester [(-)-DHVIN] and cinchonidine employed as chiral modifiers was compared in the Pd catalysed hydrogenation of the C=C double bonds of phenylcinnamic acid and isophorone. The differences in their effect and behaviour were attributed to the difference in the interaction between the modifier and the reactant and to their different basicity.

Faithful actions of pointed coalgebras on rings

柳井 忠

新居浜工業高等専門学校数理科

Mathematica Japonica

素環に分裂余代数が作用していて、特に群の元は環の自己同型写像として作用しているとする。さらに、ホップ代数のアンチポードに対応する特殊な写像が余代数に存在するとする。

そのとき、環と余代数のスマッシュ積の元が、左から零因子を持たない環の片側イデアルを消去していれば、この元は環全体を消去することを証明する。また、スマッシュ積の元が、右からこのイデアルを消去するときも、この元は環全体を消去することも示す。

このことを使えば、Bergen-Cohen-Fischman によるホップ代数と環のスマッシュ積が素環であることとスマッシュ積の作用が忠実であることとの関係を一般化する結果を導くことができる。

〔 区 分 B 〕

新編 高専の数学1 (第2版)

田代嘉宏・難波完爾 編、執筆協力者 古城克也ら 13 名

森北出版 2000(平成 12)年 1 月

主に高専の 1 年生で教える内容を記した教科書。現在の学生にわかりやすいように改訂。

〔 区 分 C 〕

MICROBEAM X-RAY STUDY ON FATIGUE FRACTURE SURFACE OF STEEL

Yasuo YOSHIOKA^{* 1}, Koichi AKITA^{* 2}, Toshihiko SASAKI^{* 3} and Koichi KAWASAKI^{* 4}

^{* 1} Department of Energy Science & Engineering, Musashi Institute of Technology, ^{* 2} Department of Mechanical Engineering, Tokyo Metropolitan University, ^{* 3} Department of Material Science & Engineering, Kanazawa University, ^{* 4} Engineering Science, Niihama National College of Technology
Photon Factory Activity Report, Vol.16B, (1998 年度), p.174. (1999.11 発行)

A good correlation has been shown between the maximum stress intensity factor K_{max} and the depth distribution of residual stress or the x-ray line broadening of diffraction profile near the fractured surface. However, it has been difficult to evaluate the stress intensity factor range ΔK of fatigue fracture from such parameters. Microbeam x-ray diffraction technique is a powerful means for such problem and we had attempted this technique to detect the cyclic plastic zone near the fatigue-fractured surface by use of laboratory x-ray source. The results showed that the existence of cyclic plastic zone was observable but it was quantitatively difficult to estimate the zone size, because of insufficient positional resolution of microbeam x-ray source as far as the x-ray generator in laboratory was used.

In this study, we used microbeam x-rays from synchrotron radiation source (Photon Factory, BL-3A) to obtain the high-resolution x-ray beam. The irradiated diameter on the specimen surface was only 250 μm , when a pinhole slit with 200 μm in dia. was equipped on a back-reflection camera. The resolution was 0.4 μm , that has no comparison with that by the laboratory x-ray sources.

Fatigue tests were carried out on the compact tension type specimens of low carbon steel and Debye-Scherrer patterns of 2 1 1 diffraction on the fracture surface were recorded on the imaging plates. The x-ray patterns beneath the fracture surface were repeatedly recorded by irradiation x-rays on the new surfaces revealed by successive electropolishing.

In Debye-Scherrer patterns, many fine spots which indicates the formation of subgrain due to cyclic loading were observed in the fracture surface but these spots disappeared at outside of cyclic plastic zone. Therefore, it is shown to estimate the cyclic plastic zone size beneath the fracture surface, from the relation between the number of spots in a Debye-Scherrer ring and the depth from the fracture surface. The stress intensity factor range ΔK can be measured from this relation.

X RAY FRACTOGRAPHY ON FATIGUE FRACTURE SURFACE OF STEEL

Yasuo YOSHIOKA^{* 1}, Koichi AKITA^{* 2}, Toshihiko SASAKI^{* 3} and Koichi KAWASAKI^{* 4}

^{* 1} Department of Energy Science & Engineering, Musashi Institute of Technology, ^{* 2} Department of Mechanical Engineering, Tokyo Metropolitan University, ^{* 3} Department of Material Science & Engineering, Kanazawa University, ^{* 4} Engineering Science, Niihama National College of Technology
Photon Factory Activity Report, Vol.16B, (1998 年度), p.165. (1999.11 発行)

X-ray fractography is a powerful technique for failure analysis of machine components or structures. For example, the maximum stress intensity factor K_{max} can be estimated from the plastic deformation depth which can be determined by the depth distribution of the residual stress or the

x-ray line broadening of the diffraction profile near the fracture surface.

The residual stress of the fatigue fracture surface was generally measured by using an X-ray stress measurement method called " \sin^2 method". It is assumed in this method that the distribution of stress is constant within the penetration depth of x-rays and strain vs. \sin^2 diagram shows a straight line. However, \sin^2 diagrams with curvature were sometimes observed and this fact shows the existence of steep stress gradient in depth direction beneath the fatigue fracture surface. It is important to clarify the real residual stress distribution near the fatigue fracture surface for analyzing on the generation of residual stress and developing the estimation of the stress intensity factor range ΔK .

In this study, the residual stress in consideration of stress gradient on the fatigue fracture surfaces were measured by using synchrotron radiation (Photon Factory, BL-3A) with three different wave lengths. Also fatigue crack propagation tests were carried out under constant amplitude loading on low carbon steel compact tension type specimens.

\sin^2 diagrams measured on the fatigue fracture surface shows some curvature especially at high angle region. It means exist of steep stress gradient in depth direction of the fracture surface. The residual stress distributions on the fatigue fracture surface were shown, considering stress gradient with depth in calculation of the stress. This time residual stresses are different with stress ratio R (P_{\min} / P_{\max}). Although in old papers the effect of R on the residual stress distribution was not observed when the \sin^2 method was adapted. If the maximum stress intensity factor K_{\max} is known, the stress intensity factor range ΔK can be estimated from figures.

ALPHA-ANGLE BASED X-RAY STRESS MEASUREMENT WITH SYNCHROTRON RADIATION

Toshihiko SASAKI^{* 1}, Yasuo YOSHIOKA^{* 2}, Koichi AKITA^{* 3}, Koichi KAWASAKI^{* 4} and Yukio HIROSE^{* 1}

^{* 1} Department of Material Science & Engineering, Kanazawa University, ^{* 2} Department of Energy Science & Engineering, Musashi Institute of Technology, ^{* 3} Department of Mechanical Engineering, Tokyo Metropolitan University, ^{* 4} Engineering Science, Niihama National College of Technology
Photon Factory Activity Report, Vol.16B, (1998 年度), p.144. (1999.11 発行)

Using two-dimensional detector, it is possible to determine stress in polycrystalline materials through its Debye-Scherrer ring. This technique is called alpha-angle based X-ray stress measurement in order to classify the conventional \sin^2 method. This method is suitable to determine stress in coarse-grained materials. The Debye-Scherrer ring becomes to be uniform by performing the line measurement because of the increase of the number of crystals diffracted due to the increase of the irradiated area. As a consequent, accuracy of strain determination becomes to be better and more exact stress can be obtained. Synchrotron radiation source is expected to be a powerful tool for the present experiment and to supply a sufficient result.

In the experiment, carbon steel was used as a specimen and 211 diffraction was used. The wave length used was set to be $\lambda = 0.22909\text{nm}$. The material was heat-treated to be possess mean grain size of about $200\mu\text{m}$. Experiments were carried out at Photon Factory, BL-3A, and an Imaging Plate was used as a two-dimensional detector.

By the point Debye-Scherrer rings measurement, it shows some non uniform distribution in diffraction intensity. When the line measurement of 10mm was performed, it shows uniform distribution of diffraction intensity. The line measurement of 5mm was also done and each measurement was performed three times respectively. Through the image processing of Debye-Scherrer ring, distribution of the diffraction intensity in the direction of the ring radius was obtained for all

central angles of each ring. Strains along the circumference of the Debye-Scherrer ring were determined from the diffraction profiles with the half value breadth method and then the stress was calculated using the $\cos\alpha$ method. When the irradiated line is more than 5mm, stress values hold around -300MPa level with small scattering, whereas those for the point measurement have large scattering and shift to the compressive side. The result of the point measurement is caused by a spotty Debye-Scherrer ring. The result shows that the distance of the irradiated area should be more than 5mm in order to obtain exact macro stress in the material. The measured compressive residual stress of -300MPa is due to the polishing of the surface of the specimen which was done when the specimen was prepared.

〔 区 分 D 〕

放射光活用の提言 - 放射光活用調査部会報告書 -

財団法人 金属系材料研究開発センター 放射光活用調査部会 (部会長 川崎宏一)

財団法人 金属系材料研究開発センター 平成 11 年 7 月発行

部会長として川崎宏一が記した「活動総括」と「提言」を記す。

1. 活動総括

平成 8 年度は放射光活用サロンの活動を行った。このサロンの設置のいきさつについて述べる。平成 7 年度に金属系材料研究開発センター (JRCM) が (社) 日本機械工業連合会から委託を受けて取り組んだ「過酷環境下使用金属系材料の研究課題に関する調査研究」のまとめとして、放射光を活用したミクロ・レベルでの先駆的基礎研究が提言された。例として損傷累積過程の微視的観察によるメカニズム解明がテーマとしてあげられた。折しも、Spring-8 が平成 9 年度の稼働を目指して建設中で、放射光利用の機運が熟しつつあった。しかも、放射光の工学的応用、特に金属系材料分野への適用は遅れており、大きな応用可能性が予見された。このような状況のもとに JRCM では金属系材料研究への放射光の応用テーマの探索・検討を行い、金属系材料研究の革新的発展をはかるべく、放射光活用サロンを平成 8 年度に設置することになった。世話人代表は野田哲二氏 (当時、金属材料技術研究所 精密励起場ステーション 高輝度光ユニット 総合研究官)、副代表は川崎宏一 (新居浜工業高等専門学校 数理科教授) で計 31 名で発足し、講演会を開き放射光の応用テーマの探索・検討を進めた。その結果、金属材料の疲労損傷過程及び余寿命評価法の研究に放射光の活用が有効であること、材料の表面解析にも放射光の活用が有効であることが明らかとなった。分析、凝固、粒成長などのテーマも把握された。これらのテーマに対し企業内での研究ニーズが強いことも確認された。

平成 8 年度の放射光活用サロンの活動を継承して、平成 9 ~ 10 年度にわたり、放射光活用調査部会として活動した。部会長は川崎宏一で、副会長は吉岡靖夫 (武蔵工業大学工学部 エネルギー基礎工学科材料評価学研究室 教授)、桜井健次 (金属材料技術研究所 精密励起場ステーション 高輝度光励起場ユニット 主任研究官) の両氏である。計 24 名で活動し、疲労、表面の両テーマに関して放射光設備を利用し、実験を行う具体的テーマの検討を行うとともに、講演会を開催し、活用テーマの検討を進めた。以下に記載したような成果が得られ、まとめと提言を行った。放射光の利用がブレイクスルーのキーとなる事が多い。各社、各研究者におかれても積極的な放射光利用の推進をお願いする次第である。

2. 提言

1) “疲労”のテーマでは、放射光による疲労破面の応力測定により破面の K_{max} 、 K の推定が、また、破面の X 線回折像により疲労破面の塑性域及び K の推定が可能と考えられる。セラミックスなどの応力測定は、ラボでは困難を伴うが、放射光では高精度な測定が期待される。このように、放射光を利用した応力測定、疲労解析を材料特性向上のために積極的に利用することを提言する。

2) “表面”のテーマでは、新規に研究開発された Spring-8 での斜入射 X 線分析装置で、シリ

コンウェアの表面汚染及びウマ血清の超微量分析やCr/Au/Cr薄膜の表面/界面解析の大きな可能性が示されている。このような最先端の分析に企業として積極的に挑戦していくことを提言する。

3) リチウムイオン電池正極材が放射光を用いたEXAFS, XANESによりその場解析または静的に解析されている。このような放射光を利用した正極材構造のその場解析技術をさらに高度化しながら研究開発するとともに、放射光利用をMn系などリチウムイオン電池特性向上のための正極材改良につなげていくことを提言する。

4) 和歌山市の急性ヒ素中毒の一件は、従来の水準をはるかに越えた超微量分析が放射光により可能となっていることを示す好例である。微量分析は企業内においても、様々な局面で重要な役割を果たすことができると考えられる。放射光による微量分析、微量構造解析を積極的に推進することを提言する。

5) 放射光利用をこれから開始しようという企業では、“放射光ユーザーとしての利用”は当初は困難であり、Spring-8、フォトンファクトリーなどの各放射光施設に対し、試料提供のみでの放射光分析サービスが可能となるようなシステムの構築を提言したい。なお、当面は、放射光を利用している大学等の先生・研究者と共同研究を行うか、XAFSなどの分析サービスを行っている分析受託会社の利用が考えられるが、放射光分析サービスシステムの実現が望まれる。

6) 放射光の利用はブレイクスルーのキーとなる事が多い。現在、Spring-8、Spring-8 兵庫県ビームライン、フォトンファクトリー、立命館大学、広島大学、姫路工業大学、なのはな計画(事業化推進中)など多くの放射光施設が利用可能となっている。各位におかれても積極的な放射光利用の推進を提言する。

「ホップ代数のガロア理論の研究」報告書

柳井 忠

新居浜工業高等専門学校数理科

科学研究補助金 基盤研究C(2) 報告書

ホップ代数のガロア理論の研究によって得られた成果を報告する。ホップ代数と体とのスマッシュ積代数の右部分余加群代数に関して、フロベニウス拡大に関する結果、積分に関する結果を述べ、さらにホップ代数と環のガロア型対応に関する最新の結果を報告する。

【 区 分 E 】

Enantioselective Hydrogenation of ()- α -Phenylcinnamic Acid with Cinchonidine-Modified Pd/TiO₂: Influence of Solvents and Additives

Yuriko Nitta (Niihama National College of Technology)

5th International Symposium on Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals

September, 1999, Lyon, France

The use of solvents with higher solubilities for the reactant and the product results in higher enantioselectivities. Addition of a small amount of water to nonpolar solvents, or the addition of amines, especially benzylamine, to the reaction mixtures enhances not only the activity but also the enantioselectivity. The relative acceleration of the reaction on modified sites is attributable to the effective desorption, aided by the added base, of the hydrogenated molecules from modified sites.

一部の1次元射影が一致する2次元対称安定分布について

古城克也

統計数理研究所研究集会「無限分解可能過程に関連する諸問題」 1999(平成11)年11月

多くの2次元対称安定分布に対して、それと一部（非可算個）の1次元射影が一致するような別の2次元対称安定分布が存在することを示した。

一部の1次元射影が一致する2次元対称安定分布について

古城克也

科研費シンポジウム「確率過程とその周辺」（名古屋大学大学院多元数理科学研究科）1999(平成11)年12月

上の発表と同じ

2次元対称安定分布と一部の1次元射影が一致する分布

古城克也

平成11年度日本数学会中国・四国支部例会（岡山理科大学理学部）2000(平成12)年1月

上の発表と同じ