

〔数 理 科〕

〔区 分 A〕

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

Yuriko Nitta

Niihama National College of Technology

Topics in Catalysis, 13, 179-185 (2000).

Both the enantioselectivity and activity of the hydrogenation of (E)- α -phenylcinnamic acid with cinchonidine-modified Pd catalysts are strongly solvent dependent; polar solvents with higher solubility for the substrate are preferable. The simultaneous increases in the enantioselectivity and activity, also induced by the addition of either a small amount of water to aprotic solvents or an amine such as benzylamine, indicate that preferential acceleration of the selective reaction has occurred, thus strongly suggesting the importance of the product desorption step on the modified sites.

Preparation of Cinchonidine-Modified Palladium Catalysts for the Enantioselective Hydrogenation of (E)- α -Phenylcinnamic Acid

Yuriko Nitta^{*1}, Takeshi Kubota^{*2}, and Yasuaki Okamoto^{*2}

^{*1}Niihama National College of Technology, ^{*2}Department of Materials Science, Shimane University
Bull. Chem. Soc. Jpn., 73, 2635-2641 (2000).

The enantioselective hydrogenation of the C=C double bond in (E)- α -phenylcinnamic acid has been studied with different supported Pd catalysts prepared by a precipitation-deposition method and modified with cinchonidine. The influences of the support materials and the texture, Pd loadings, precipitation procedures, and reduction conditions on the hydrogenation activity and enantioselectivity are described. The texture of the supports has a decisive influence on the behavior of the resulting catalysts, especially when it is pre-reduced at elevated temperatures. Nonporous titania with a relatively small specific surface area was found to be the most suitable. The use of a large excess amount of precipitant resulted in an increase in the amount of residual Na and in a drastic decrease in the amount of residual Cl, leading to a remarkable increase in the activity. The elimination of both the residual Na and Cl from the catalyst precursor was found to be preferable for the enantioselectivity. A considerable increase in the enantioselectivity was observed when a 5wt%Pd/TiO₂ catalyst, prepared with nonporous titania, was reduced in a hydrogen flow at elevated temperatures up to 473 K. The influences of the surface area of nonporous supports, Pd loadings, and reduction conditions strongly suggest that the enantioselectivity of the modified Pd/TiO₂ catalysts depends on the Pd dispersion; a relatively low dispersion around 0.2-0.3 was found to be optimal.

Reinvestigation of Decarboxylation Kinetics from the Hydrogencarbonatocobalt (III) Intermediate

Yoichi Kitamura, Leona Yano, Kazuya Fujimori, Ryuji Mizuki, Masayuki Hayashi^{*1} and

Akira Shibata^{*2}

^{*1}愛媛大学理学部物質理学科, ^{*2}新居浜工業高等専門学校数理科

Bulletin of the Chemical Society of Japan, Vol.73, No.9, pp2025-2032, (2000)

単座配位カルボナト錯体($[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_5]^+$, $[\text{Rh}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_5]^+$ および $[\text{Ir}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_5]^+$), 二座配位カルボナト錯体($[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_4]^+$, $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{en})_2]^+$, α, β - $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{trien})]^+$, $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{tren})]^+$ および $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{nta})]^-$) の酸触媒加水分解反応を、ストップドフロー法により研究した。単座配位中間体の加水分解速度定数は溶液の酸性度に依存し、これは錯体の両性によるものであるとの結果を得た。錯体の酸解離定数は炭酸水素イオン配位子のシス位にある配位水分子の解離定数に依存している。

〔 区 分 B 〕

新編 高専の数学1問題集 (第2版)

田代嘉宏 編、執筆協力者 古城克也ほか 14 名

編者 岡山大学名誉教授・広島大学名誉教授、執筆協力者 新居浜工業高等専門学校数理科ほか各高等専門学校

森北出版 2000 年 11 月

高専の教科書「新編 高専の数学1 (第2版)」に沿った問題集である。

旧版の問題集をもとに、最近の学生の学力の現状を考慮し、問題の配列の変更、追加、削除を適宜行って、学生がより取り組みやすいようにした。

〔 区 分 C 〕

Development of Advanced Topography at BL20B2

S. Iida^{*1}, Y. Chikaura^{*2}, S. Kawado^{*3}, S. Kimura^{*4}, Y. Suzuki^{*2}, K. Kajiware^{*2}, Y. Shimura^{*5}, K. Kawasaki^{*6}, J. Matsui^{*7}, K. Ishikawa^{*1}, K. Mizuno^{*8}, T. Ozaki^{*9}, K. Izumi^{*10} and M. Umeno^{*5}

^{*1}Toyama Univ., ^{*2}Kyushu Inst. Tech., ^{*3}Sony, ^{*4}NEC, ^{*5}Osaka Univ., ^{*6}Niihama National College of Tech., ^{*7}Himeji Inst. Tech., ^{*8}Shimane Univ., ^{*9}Hiroshima Inst. Tech., ^{*10}Kyoto Univ.

SPRING-8 User Experiment Report, No.4, (1999B), p.119. (2000.4 発行)

SPRING-8 の長さ 200m の中尺ビームライン BL20B2 の新設された第2実験ハッチで、新たに単色放射光トポグラフィ実験の研究設備を構築し、特性を評価した。偏向電磁石からの白色放射光は光学ハッチ内に設置された二結晶モノクロメーターによって単色化され、光源から 200m 下流にある第2実験ハッチに真空ダクトを通して導かれる。モノクロメーターに Si311 反射を用いたときの利用可能エネルギー範囲は9から73keVである。このときに、第2実験ハッチで利用できるビームの横幅は300mmである。第2実験ハッチ内にトポグラフ実験用ゴニオメーターとして、3台のタンジェンシャル・バー式精密ゴニオメーター、2連結タンジェンシャル・バー式精密ゴニオメーター、垂直軸回りの2軸 (ω - 2θ) のゴニオメーターを設置した。これらを組み合わせることにより30keVにおいて複結晶回折トポグラフィ実験に十分な空間分解能が得られることを確認した。また、この実験ステーションの特徴を生かし、大きなビームサイズを利用した300mm 径 Si 結晶評価観察に成功した。

Development of High Energy Synchrotron Radiation Topography

S. Iida^{*1}, Y. Chikaura^{*2}, S. Kawado^{*3}, S. Kimura^{*4}, K. Kajiware^{*2}, Y. Shimura^{*5}, K. Izumi^{*6}, K. Kawasaki^{*7}, K. Ishikawa^{*1}, J. Matsui^{*8}, Y. Suzuki^{*2}, K. Mizuno^{*9}, T. Ozaki^{*10} and M. Umeno^{*5}

^{*1}Toyama Univ., ^{*2}Kyushu Inst. Tech., ^{*3}Sony, ^{*4}NEC, ^{*5}Osaka Univ., ^{*6}Kyoto Univ., ^{*7}Niihama National College of Tech., ^{*8}Himeji Inst. Tech., ^{*9}Shimane Univ., ^{*10}Hiroshima Inst. Tech.

SPRING-8 User Experiment Report, No.5, (2000A), p.171. (2000.10 発行)

平面波トポグラフィは完全に近い結晶中の極微小な格子歪みの検出・観察に威力を発揮する。今回、

SPring-8 の長さ 200m の中尺ビームライン BL20B2 で二結晶モノクロメーターに Si311 反射を用い、第 2 実験ハッチ内に非対称反射を用いたコリメーター結晶(FZ-Si220)を 1 枚設置するだけで角度発散が極めて小さい高エネルギー X 線を得ることが出来た。(従来は低エネルギー領域で、非対称反射を数回繰り返すことによってようやく実現していた。)高エネルギー X 線をトポグラフィ実験に用いると、重元素を含む結晶やバルク結晶の内部を透過観察できるというメリットがある。60keV 放射光を用いて 2 インチ径-CZ-Si 結晶の 220 反射トラバーストポグラフィの撮影に成功した。種結晶をシリコン融液に接触させたときの転位の発生と necking 過程での転位の消滅が明瞭に観察された。一切の加工なしに成長したままの結晶インゴットの内部を透過観察できることが示せた意義は大きい。

Development of Direct Observation Method of Solidification Procedure of Metallic Alloys

I. Ohnaka^{*1}, K. Kawasaki^{*2}, H. Yasuda^{*1}, T. Ohmichi^{*1}, J. Matsui^{*3}, J. Iwane^{*1} and Y. Sako^{*1}
^{*1}Dep.Adaptive Machine Systems Osaka Univ., ^{*2}Niihama National College of Tech., ^{*3}Himeji Inst. Tech.
SPring-8 User Experiment Report, No.5, (2000A), p.186. (2000.10 発行)

X 線の透過観察法は低い空間分解能が従来からの欠点であった。超強力な高平行ビームである放射光の利用により分解能が向上したため、有効な観察法を確立する事が本研究の目的である。SPring-8 の長さ 200m の中尺ビームライン BL20B2 を利用すれば、屈折イメージングによる像観察も可能となる。アルミ合金板のポロシティ(空洞)の静的観察を行い、吸収イメージング像と屈折イメージング像を比較した。屈折イメージング像はポロシティとマトリックスの境界が明瞭に観察でき、偏析やデンドライト組織も観察された。吸収イメージング像はコントラストが低下したぼけた像しか観察できなかった。球状黒鉛鋳鉄板の 5 μm ~50 μm の球状黒鉛も明瞭に観察できた。また、加熱炉と X 線カメラを用い、アルミ-銅合金の凝固過程の直接観察が可能であることを確認した。直接観察においてもポロシティ及びデンドライト組織がやはり観察された。

(区 分 E)

シンコニジン修飾 Pd 触媒によるフェニルケイ皮酸のエナンチオ面区別水素化反応における構造敏感性

新田百合子^{*1}、久保田岳志^{*2}、岡本康昭^{*2}

^{*1}新居浜工業高等専門学校数理科、^{*2}島根大学総合理工学部

触媒学会第 86 回触媒討論会、2000 年 9 月

アルカロイド修飾 Pd 触媒による C=C 結合の不斉水素化反応について、触媒構造の影響を明らかにし選択性の向上を図るために、(E)- α -フェニルケイ皮酸を基質としてエナンチオ選択性と Pd 分散度との関係を調べた。Pd 分散度が 0.2 以下になると選択性は大きく減少し、Pt や Ni 触媒による C=O 結合の不斉水素化の場合と異なる興味深い結果が得られた。

放射光による凝固組織及び凝固過程の直接観察に関する基礎的検討

大中逸雄^{*1}、安田秀幸^{*1}、川崎宏一^{*2}、松井純爾^{*3}、大道徹太郎^{*1}、岩根 潤^{*4}、左子由紀子^{*4}

^{*1}阪大工、^{*2}新居浜高専、^{*3}姫工大理、^{*4}阪大院

第 127 回日本金属学会大会 (2000 年 10 月)

X 線の透過観察法は低い空間分解能が従来からの欠点であった。超強力な高平行ビームである放射光の利用により分解能が向上し、観察法の一つとして利用できる可能性が生まれた。SPring-8 の長さ 200m の中尺ビームライン BL20B2 を利用すれば、屈折イメージングによる像観察も可能となる。アルミ合金のポロシティ(空洞)の静的観察を行い、吸収イメージング像と屈折イメージング像を比較した。吸収イメージング像に比べ屈折イメージング像はポロシティとマトリックスの境界が明瞭に観察できた。また、ミクロ偏析による密度分布により生じたコントラストにより、デンドライトアームも観察された。X 線カメラを

用い直接観察も可能であることを確認したが、その空間分解能は数 10 μm であった。

SPring-8, BL20B2 における単色中尺トポグラフィ実験

飯田 敏^{*1}, 近浦吉則^{*2}, 川戸清爾^{*3}, 木村 滋^{*4}, 鈴木芳文^{*2}, 梶原堅太郎^{*2}, 志村考功^{*5}, 川崎宏一^{*6}, 松井純爾^{*7}, 石川賢一郎^{*1}, 水野 薫^{*8}, 尾崎 徹^{*9}, 泉 邦英^{*10}, 梅野正隆^{*5}, 石川哲也^{*11}

^{*1}富山大理, ^{*2}九工大工, ^{*3}理学電機, ^{*4}日本電気, ^{*5}阪大工, ^{*6}新居浜高専, ^{*7}姫工大理, ^{*8}島根大理工, ^{*9}広工大工, ^{*10}京大理, ^{*11}理研

第 14 回放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム (2001 年 1 月)

平面波トポグラフィは完全に近い結晶中の極微小な格子歪みの検出・観察に威力を発揮する。今回、SPring-8 の BL20B2 の第 2 実験ハッチ内に非対称反射を用いたコリメーター結晶 (FZ-Si220, 非対称因子 = 1/60) を 1 枚設置するだけで角度発散が 0.01" 以下の高エネルギー X 線を得ることに成功した。(従来は低エネルギー領域で、非対称反射を数回繰り返すことによってようやく実現していた。) 高エネルギー X 線をトポグラフィ実験に用いると、重元素を含む結晶やバルク結晶の内部を透過観察できるというメリットがある。60keV 放射光を用いて 2 インチ径-CZ-Si 結晶の 220 反射トラバーストポグラフィの撮影に成功した。種結晶をシリコン融液に接触させたときの転位の発生と necking 過程での転位の消滅が明瞭に観察された。一切の加工なしに成長したままの結晶インゴットの内部を透過観察できることが示せた意義は大きい。

SPring-8, BL20B2 におけるシンクロトロン放射光トポグラフィ実験

飯田 敏^{*1}, 近浦吉則^{*2}, 川戸清爾^{*3}, 木村 滋^{*4}, 鈴木芳文^{*2}, 梶原堅太郎^{*2}, 志村考功^{*5}, 川崎宏一^{*6}, 松井純爾^{*7}, 石川賢一郎^{*1}, 水野 薫^{*8}, 尾崎 徹^{*9}, 泉 邦英^{*10}, 梅野正隆^{*5}, 石川哲也^{*11}

^{*1}富山大理, ^{*2}九工大工, ^{*3}理学電機, ^{*4}日本電気, ^{*5}阪大工, ^{*6}新居浜高専, ^{*7}姫工大理, ^{*8}島根大理工, ^{*9}広工大工, ^{*10}京大理, ^{*11}理研

第 48 回応用物理学関係連合講演会 (2001 年 3 月)

SPring-8 の長さ 200m の中尺ビームライン BL20B2 の第 2 実験ハッチで行われた単色放射光トポグラフィ実験について報告する。偏向電磁石からの白色放射光は二結晶モノクロメーターによって単色化され真空ダクトを通して導かれる。この実験ステーションの特徴を生かした次のような優れたトポグラフィ実験法に挑戦した：(1) 大きなビームサイズを利用した 300mm 径 Si 結晶評価, (2) 小さいビーム発散角を利用した平面波トポグラフィ, (3) エネルギーの高い X 線を利用した高エネルギートポグラフィ, である。これらの 3 手法の特徴を総合し, 60keV の高エネルギー放射光を用いて, 極めて厚い 2 インチ径-CZ-Si 結晶インゴットの 220 反射トラバーストポグラフィの撮影に成功した。特に, 種結晶をシリコン融液に接触させたときの転位の発生と necking 過程での転位の消滅が明瞭に観察された。

放射光屈折コントラスト法による水素焼鈍した Ti 多結晶試料の観察

水野 薫^{*1}, 岡本博之^{*2}, 川崎宏一^{*3}, 古谷吉男^{*4}

^{*1}島根大理工, ^{*2}金沢大医, ^{*3}新居浜高専, ^{*4}長崎大教育

第 128 回日本金属学会大会 (2001 年 3 月)

従来多結晶試料の X 線によるイメージング法は吸収コントラストに限られており, 分解能も mm オーダーと劣っていた。SPring-8 の長さ 200m のバイオメディカルビームライン BL20B2 を利用すれば, 単色 X 線の平行度が 10^{-6} に達し, 屈折コントラストによる像観察も可能となる。水素焼鈍した Ti 多結晶試料と真空焼鈍した試料の X 線透過写真を X 線フィルムにより撮影し比較した。X 線のエネルギーは 28keV, 露出時間は 20 秒で試料から X 線フィルムまでの距離は 2.4m である。水素焼鈍した Ti 多結晶試料には雲状の弱いコントラストの像が見られた。これは広範囲に分布していることから, 新たに生成した水素化物に起因したコントラストであると考えられる。

Frobenius Extensions and a Correspondence Theory

柳井 忠

新居浜工業高等専門学校数理科

数学研究集会「ホップ代数と量子群 つくばミニ・コンファレンス」 2000 年 8 月

ホップ代数の右余イデアル部分代数に関するこれまでの研究結果を踏まえ、素環 R に有限次分裂ホップ代数 H が X -外部的に作用するとき、 $K \# H$ (K は R の extended centroid) の K を含む任意の右余加群部分代数 Λ は K 上フロベニウス拡大になるという予想を提示した。この予想が正しければ、 $K \# H$ は Λ -自由加群になること、 Λ には (0 でない) 積分と呼ばれる元が存在して、 Λ はその積分により生成されること、更に R の有理的完備部分環と $K \# H$ の右余加群部分代数との間にガロア型対応が与えられることなど、従来の結果を拡張する事実が得られることを、ホップ代数のアンチポードや積分の $K \# H$ への拡張やその特徴を紹介しながら解説した。

無限個の 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

新居浜工業高等専門学校数理科

統計数理研究所共同研究「無限分解可能過程に関連する諸問題」 2000 年 10 月 21 日

成分が互いに独立である 2 次元対称安定分布に対して、係数ベクトルの偏角が 0 もしくは $\pi/2$ の近傍のいずれかに属するような 1 次元射影がすべて一致する 2 次元対称安定分布は同じ分布をもつものに限ることを証明した。

〔 区 分 F 〕

Structure of General Division Rings and PI-Rings (一般的斜体及び多項式関係を満たす環の構造)

千葉克夫

新居浜工業高等専門学校数理科

博士 (理学) 乙

岡山大学 (主査: 中島惇) 2001 年

A. Lichtman により提起された非可換な斜体は非可換な自由群を持つかという問題に対し、ある条件の下に次の様な肯定的な解答を与えた。またその問題に関連した幾つかの結果を得た。

D を非可換な斜体、 $D[u, v]$ を可換な不定元 u, v を持つ D 上の多項式環、 $D(u, v)$ を $D[u, v]$ の商体とすると、斜体 $D(u, v)$ の乗法群は非可換な自由部分群を持つ。

これより次の結果を導いた。

D を非可算な中心 K を持つ非可換な斜体とすると、 D の乗法群は K と同じ濃度の非可換自由部分群をもつ。更に、非可換な斜体 D 上の多項式環 $D[u]$ の乗法半群は非可換な自由半群を持つ。

次に可換環において良く知られている Krull-Akizuki の定理を多項式関係を満たす環に一般化した。更に S.A. Amitsur, G.M. Bergman, P.M. Cohn による斜体の rational identity の基本定理を次の様に拡張した。

D をその中心 K が無限体で K 上の次元が無限の斜体、 H を D の乗法群の正規鎖部分群、 $D_K(x)$ を自由体、 $f(x_i)$ を $D_K(x) - \{0\}$ の元とすると、 $f(x_i)$ が (h_i) で定義できかつ $f(h_i) \neq 0$ となる H^n の元 (h_i) がある。

次に I.N. Herstein と L. Makar-Limanov 及び P. Malcolmson の結果に触発され generalized power central rational identity を定義しそれを持つ斜体について幾つかの結果を得た。

最後に、自由体を完備な付値をもつ斜体に埋め込み、その付値を研究し次の結果を得た。

D を斜体、 K を bicentral な D の部分斜体そして X を集合とする。ある条件の下で、もし D が離散

的付値を持てばその完備化は自由体 $D_K(X)$ を持つ。また D 上の Laurent series からなる斜体は自由体 $D_K(X)$ を持つ。これより D と X が可算集合であれば D の任意の付値は自由体 $D_K(X)$ に拡大できる。