



フラビン骨格を基盤とする有機分子触媒

[キーワード: 有機分子触媒, 酸素酸化反応, フォトレドックス触媒]

教授 今田泰嗣

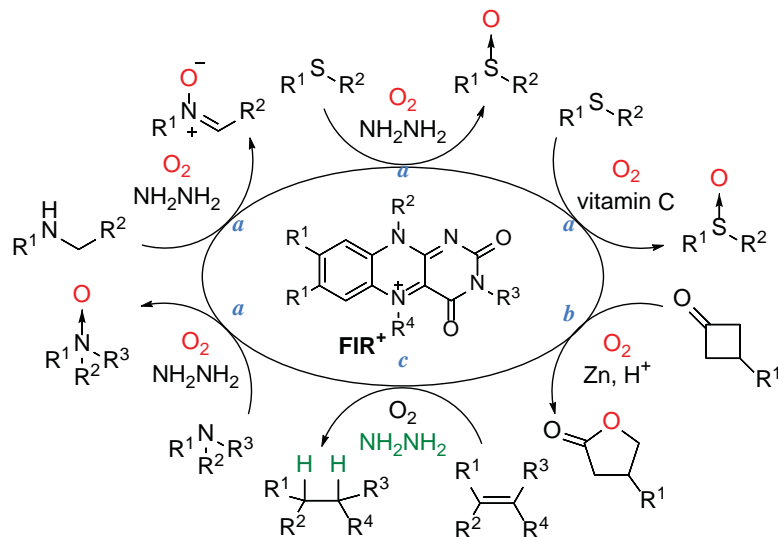


図 1. カチオン性フラビン分子触媒による酸素酸化反応

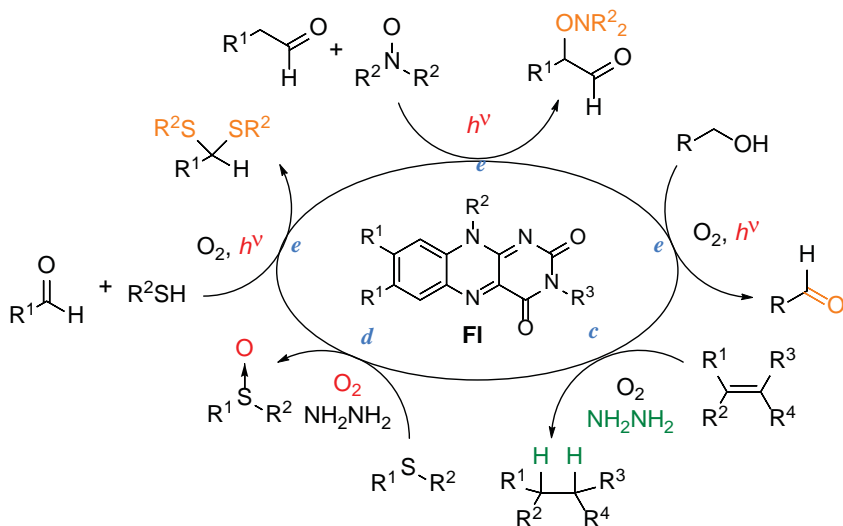


図 2. 中性フラビン分子触媒による分子変換反応

「有機分子触媒」は、生体触媒、金属触媒に次ぐ第三の触媒として、近年注目を集めている。医薬品や機能性材料を地球環境に配慮しながら大量かつ安全に効率よく生産するという社会のニーズに応えるためには、より高い触媒活性、取扱いの容易さ、高い立体選択性などの優れた特性を備えた「有機分子触媒」の開発が急務となっている。

我々はカチオン性フラビン分子(FIR+)を触媒とする酸素酸化反応を開発している(図 1)。たとえば、フラビン触媒の存在下、酸素分子を酸化剤として、アミンやスルフィドの酸化反応(a)あるいはケトンのBaeyer-Villiger反応(b)を行うことができる。また、ヒドラジンの酸素酸化で生成するジイミドを水素源として、オレフィンの水素化反応を行うことができる(c)。これらの反応は、安価で安全な有機分子を触媒として用い、酸化剤として空気中の酸素を利用できることから、環境調和型の酸化反応として注目されている。

より入手容易で安全性が確立されている中性フラビン分子(FI)の触媒機能の開発に取り組み、これまでにない新しい反応を開発している(図 2)。たとえば、スルフィドの酸素酸化は単純なペプチドを導入した中性フラビン分子を触媒とすることにより可能となった(d)。また、中性フラビン分子が、従来用いられてきた遷移金属錯体に代替する有機フォトレドックス触媒として機能することを明らかにしている(e)。

分野: 合成化学

専門: 有機合成化学

E-mail: imada@tokushima-u.ac.jp

Tel: 088-656-7407

Fax: 088-656-7407

HP: <http://www.chem.tokushima-u.ac.jp/a3/>





Faculty of
Science and
Technology
Tokushima University

NMR分光法とクロマトグラフィーによる高分子分析の研究と その成果を応用した高分子合成

[キーワード: 重合, 高分子反応, 共重合モノマー連鎖] 教授 右手 浩一

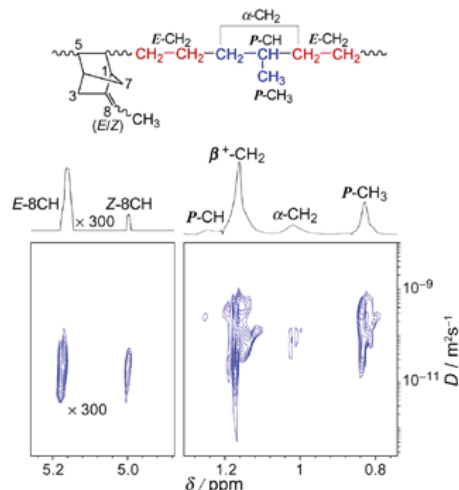


図1 エチレン-プロピレン
コポリマーの共重合組成の
分子量依存性を示す
DOSYスペクトルの例

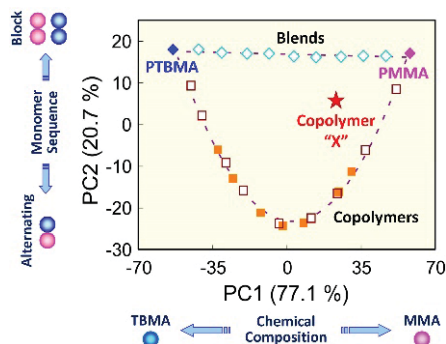


図2 アクリル系コポリマーの
共重合組成とモノマー連鎖の
傾向を示すプロットの例
(モデル試料群と未知試料★
のNMRスペクトルを多変量解
析することによって得られる)

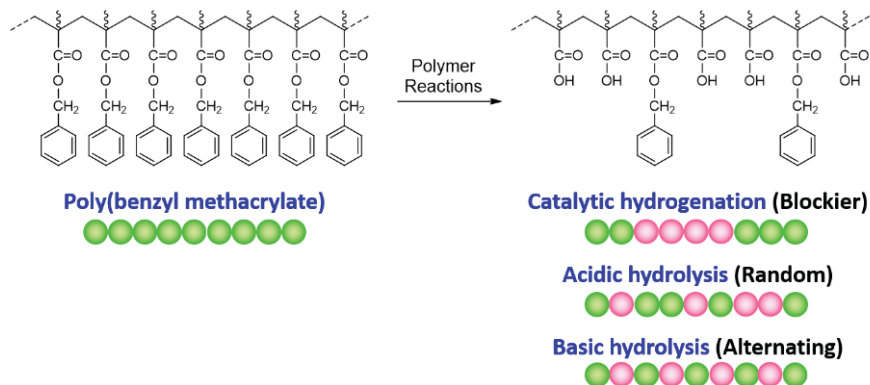


図3 単独重合体の部分的な高分子反応(接触還元, 酸・塩基
加水分解など)によってモノマー連鎖の傾向が変化する

内容:

プラスチックやゴム, 繊維などの汎用高分子のほか, 光・電子・医療などに用いられる機能性高分子の研究開発には, 分子構造の高精度解析が不可欠である。

私の研究は, 核磁気共鳴分光法(NMR)や液体クロマトグラフィー(LC)の新しいアプローチによって, 合成高分子の分子構造パラメータ(分子量, 共重合組成, 立体規則性など)を測定する方法を開発し, 従来の測定法では容易に得られない高分子特性を明らかにすることを目的としている。また, この分析によって得られた構造情報を高分子の合成にフィードバックさせ, **目的の分子構造が規制された新規高分子材料の創出**をめざしている。

- (1) 合成高分子は, 分子量や化学構造の異なる多数の分子種の混合物なので, 分子構造パラメータの平均値だけでなく分布を知る必要がある。DOSY(パルス磁場勾配を利用する2次元NMR)は, **高分子の構造パラメータの分子量依存性**を測定できる方法として有用である(図1)。
- (2) コポリマーのNMRスペクトルは一般に複雑なため解析が困難だが, モデル試料を利用した統計的手法を応用すると, 必要な情報が容易に得られる(図2)。この方法を利用すれば, **重合や高分子反応の機構**がわかる(図3)。

分野: 高分子化学

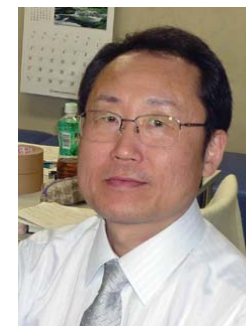
専門: 高分子合成, 高分子特性解析

E-mail: ute@tokushima-u.ac.jp

Tel. 088-656-7402

Fax: 088-656-7404

HP: <http://poly.chem.tokushima-u.ac.jp/>





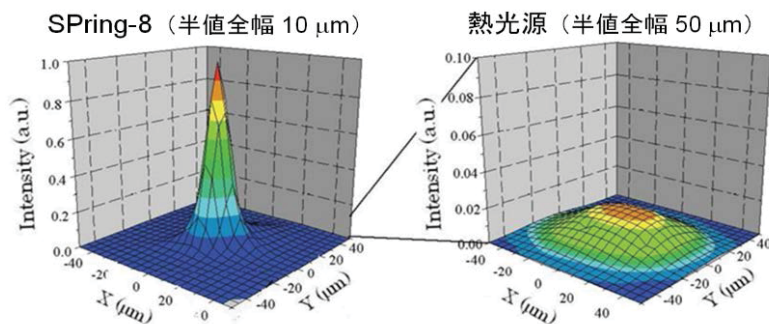
Faculty of
Science and
Technology
Tokushima University

シンクロトロン放射光を用いた赤外分光と光物性

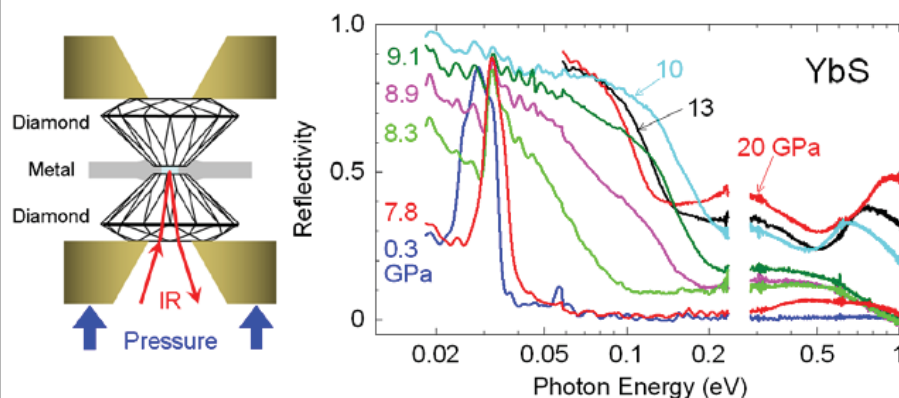
[光物性、赤外分光, シンクロトロン放射光] 教授 岡村英一

赤外領域のシンクロトロン放射光の利用

- ・従来の赤外光源より $10^2 \sim 10^3$ 倍、高輝度である。
 - ・試料上で波長程度のビーム径に集光できる。
(分子振動領域で約 $10 \mu\text{m}$ 径)
- 赤外顕微分光、微小領域分光が容易に行える。



SPring-8の赤外放射光と従来の赤外光源の強度分布.



SPring-8の赤外放射光を用いた、高圧力下の赤外分光の例.

<研究の背景>

- ✓ 赤外シンクロトロン放射光の高輝度性を活かして、従来の(市販の)赤外光源・分光装置では困難な、極端条件(高い空間分解能、高圧力、強磁場など)での光物性研究を行う。
- ✓ 赤外光の光子エネルギーは 10 meV から 1 eV 程度であり、固体物質のフェルミ準位近傍の電子状態を調べるのに適している。→金属絶縁体転移や超伝導などに伴う電子状態の変化を調べる。

<現在の研究>

- ✓ 大型放射光施設SPring-8の赤外実験設備(ビームライン)において、高圧下で金属絶縁体転移を示す物質などの電子状態を、赤外分光で研究している。左下図に、YbSにおける圧力誘起半導体・金属転移の研究例を示す。
- ✓ 高圧実験の対象として、主に遷移金属化合物や希土類化合物などの「強相関電子系」を研究している。
- ✓ 高輝度な赤外放射光と近接場光学技術を利用して、分子振動領域で 100 nm 程度の空間分解能を持つ顕微赤外分光技術の開発も目指している。

分野: 物性II

専門: 光物性

E-mail: ho@tokushima-u.ac.jp

Tel. 088-656-9444

Fax:

HP: <http://www.chem.tokushima-u.ac.jp/B2/>

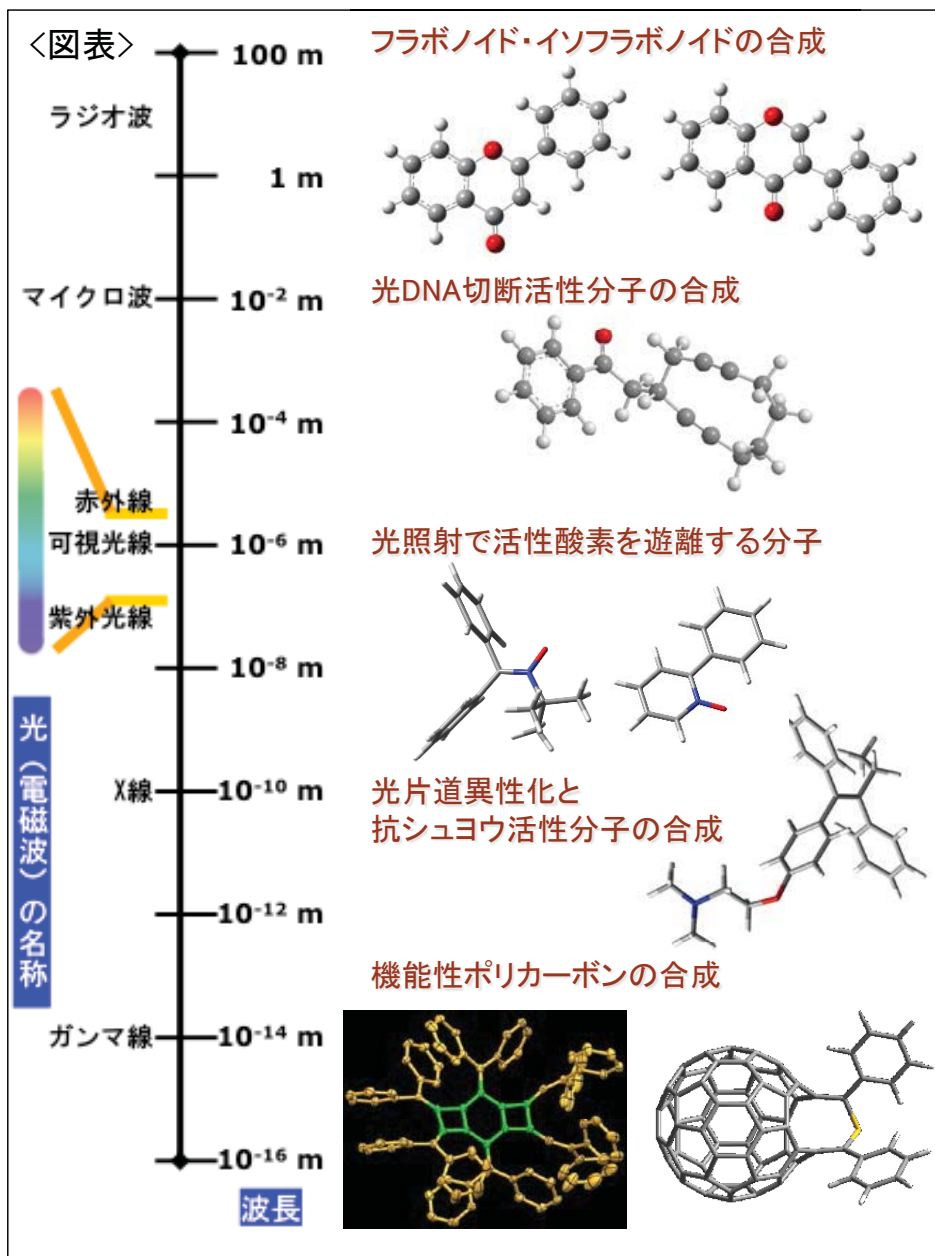




Faculty of
Science and
Technology
Tokushima University

電磁波照射による物質変換と反応中間体に関する研究

[キーワード: 光化学反応, 反応性中間体, 機能性分子] 教授 河村 保彦



内容:

紫外線・可視光等の光からマイクロ波領域の電磁波と有機分子の相互作用で生成する活性分子の構造と反応性について検討している。さらに、これらの分子を医薬基本分子やフラーレンなどポリカーボン材料として用途開発したり、より簡便な合成法の開発に展開することをねらいとしている。

光は電磁波の一種であり、「クリーンで大きさのない試薬」と云われる。本研究テーマでは、光(光子)を電磁波の一種と捉え、有機分子に対し電磁波でしかなし得ない特異的な化学変換の実現と機能発現を目指す。それとともに、光反応や電磁波化学反応、電子移動反応等で生成する反応中間体の化学を研究することで、化学反応の中身を明らかにする。この知見をもとに、普遍性の高い有用かつ力量ある化学変換過程を創出する。

分野: 化学

専門: 有機化学

E-mail: kawamura@tokushima-u.ac.jp

Tel. 088-656-7401

Fax: 088-655-7025

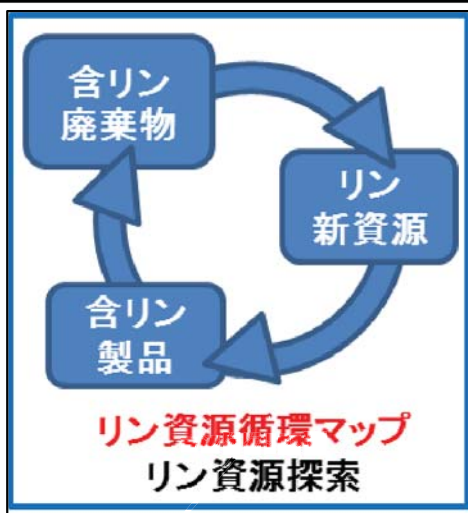




Faculty of
Science and
Technology
Tokushima University

化学工学に基づくリン資源開発と触媒反応系の開発

[希少資源, 固体触媒] 教授 杉山 茂



(a)リン資源サイクル

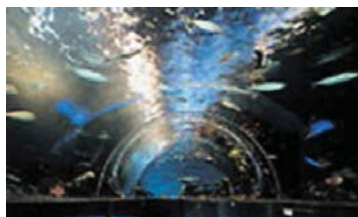
LNG成分のエチレンへの変換
=石油プラントへのLNGの直接的利用

LNGからのエチレン取得技術の開発



LPG成分の化成品への変換
=石油に代わる含炭素資源開発

LPGからMMAなど石油から製造されていた原料の取得技術の開発



(b) LNGやLPGからの化成品合成

内容:

a.リン資源開発

リンは食物生産に不可欠であるとともに、先端材料の構成元素である。リンの原料はリン鉱石である。我が国はリン鉱石を外国からの輸入のみに頼っている上に、この原料となる高品位リン鉱石は枯渇の危機にある。資源リサイクルの観点から、代替リン鉱石となるリン含有廃棄物を探索し、それぞれの候補資源から、安価で容易な手法により、リンを回収する技術を開発している。

a. LNGやLPGからの化成品合成

石油資源の枯渇に備えて、天然ガス(LNG)や液化石油ガス(LPG)の主要構成成分の様々な化成品への接触反応を検討している。固体触媒を用いたLNGの主要構成成分であるメタンの酸化カップリングに対する我々の成果をもとに、LPGの主構成成分であるC3およびC4炭化水素の接触酸化反応が検討されている。最近では、メソポーラスシリカを触媒とするとイソブタンの酸化脱水素反応により、MMAポリマーの合成単量体となるメタクリル酸メチル(MMA)の原料となるイソブテンが良好に得られることが見出された。

分野: プロセス・化学工学

専門: 触媒・資源化学プロセス

E-mail: sugiyama@tokushima-u.ac.jp

Tel. 088-656-7432

Fax: 088-656-7432

HP: <http://www.chem.tokushima-u.ac.jp/C3/>



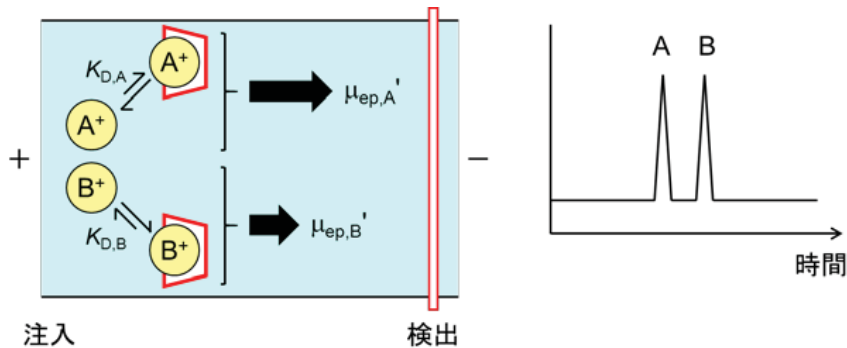


Faculty of
Science and
Technology
Tokushima University

ナノサイズ分子集合体を用いる分離法, 分析法の開発

[キーワード: 界面活性剤ミセル, 疎水性分配, 水系溶媒]

教授 高柳 俊夫



(a) 平衡論に基づく分子認識 (b) 観測されるクロマトグラム

図1 アフィニティー相互作用に基づく分離分析の改善

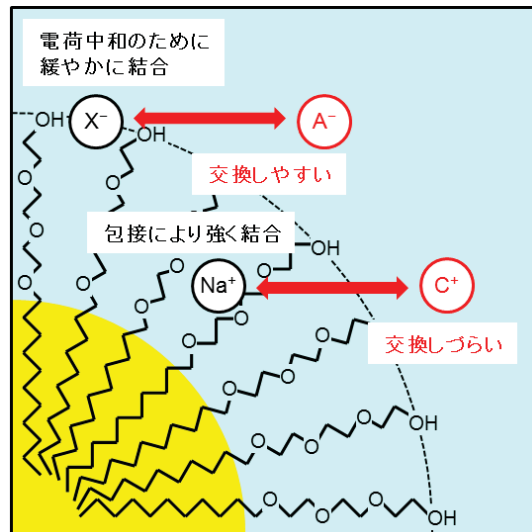


図2 非イオン界面活性剤ミセルへのイオン分配の選択性

内容:

ナノサイズの分子集合体である界面活性剤ミセル, ベシクル, マイクロエマルジョン, 高分子ゲルは疎水的環境を有し, その比表面積はバルクの水-疎水性有機溶媒の界面と比較して格段に大きい。この特徴的な疎水環境を用いる抽出分離は有害な有機溶媒を用いずに擬均一系水溶液で発現し, 二相の混合が不要, 迅速な抽出速度, イオン性物質の抽出選択性等の特長を有する。選択性の高い分離法, 高感度な分析法を実現するために, 機能性ミセル, マイクロエマルジョン, 疎水性マトリックスの開発を進めている。

水溶液内での平衡論, 速度論を基礎として, 分子認識作用を有するアフィニティー試薬の開発, アフィニティー相互作用の解析, 選択性発現因子の解明を進めている。一例として, イオン種の電気泳動移動度の解析から導かれた, イオン交換モデルに基づくポリエーテル系非イオン界面活性剤に対するイオン種の結合/分配の選択性を図2に示す。

分野: 化学

専門: 分析化学

E-mail: toshio.takayanagi@tokushima-u.ac.jp

Tel. 088-656-7409

Fax: 088-656-7409

HP : <http://www.chem.tokushima-u.ac.jp/B1/index.html>

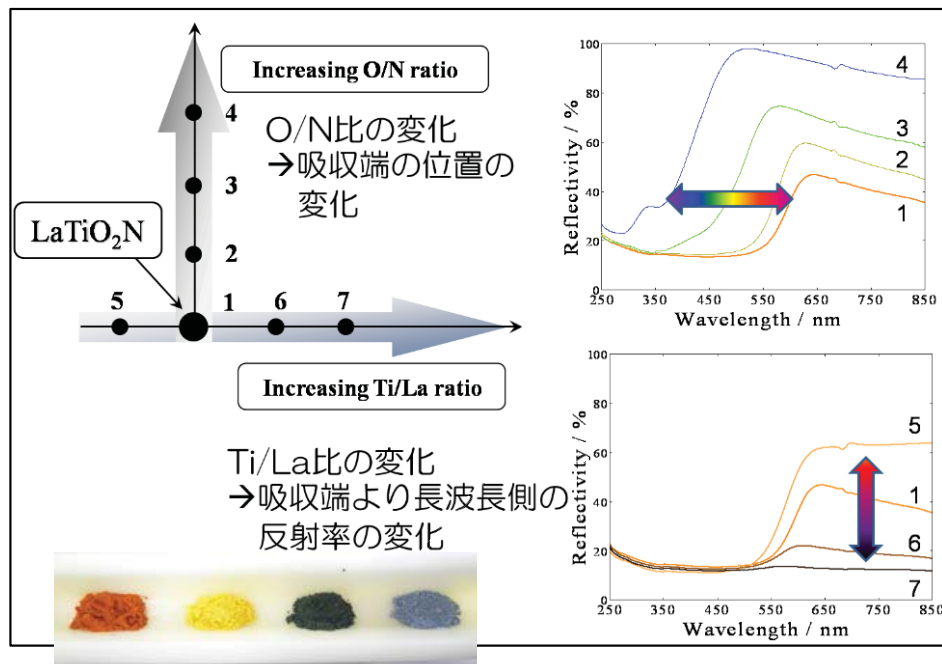




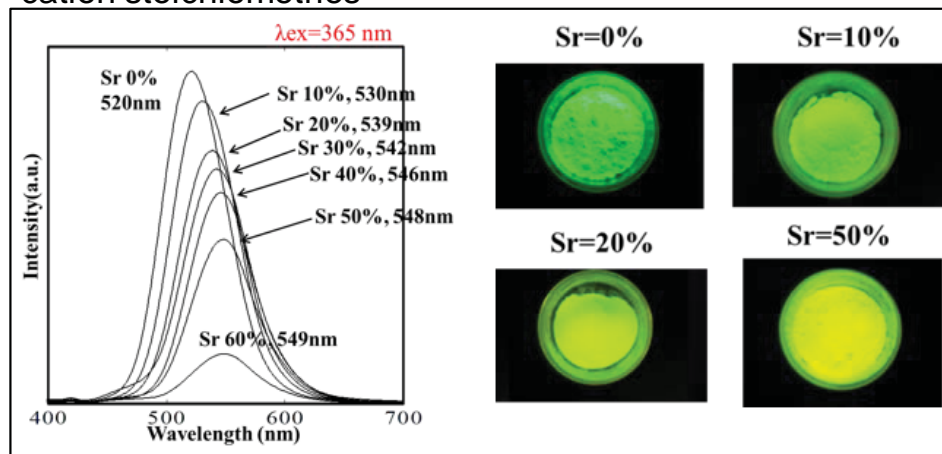
Faculty of
Science and
Technology
Tokushima University

複合アニオン化合物の光化学的性質の制御

[キーワード: 酸窒化物, 顔料・色素, 白色LED用蛍光体] 教授 森賀俊広



Figs. 1 Color tuning in LaTiO₂N via control of anion and cation stoichiometries



Figs. 2 Redshift of emission for Ba₃Si₆O₁₂N₂:Eu-type phosphors by substitution of Ba by Sr.

複数のアニオンから構成される化合物は、アニオンの電気陰性度の違いからイオン結合、共有結合等の多様な結合性を内包し、層状などの特異な構造を形成する。また複合アニオン化合物は、価数の異なるアニオンを複合させることで物質内の電荷制御を行うことも可能であり、有意な材料の創製と新規で高度な機能の発現に寄与するものと期待される。ペロブスカイト型LaTiO₂Nにおいて、O/N比の制御により試料の色調を決めることが可能となり、更にTi/La比の制御により色の明暗の調整が可能となった。特に、Ti/La>1の場合、Laの一部をSrに置換すると、基礎吸収端直後の波長領域の反射率は向上させるが、赤色領域の反射率は低下させる特徴があることを見いだした。以上のLa-Sr-Ti-O-N系酸窒化物の特徴を利用して、3原色顔料を作製することに成功した。(青色材料及び材料の製造方法, 特願2009-032072, 特開2010-189456, 色材協会誌, Vol.83, No.3, 115~120頁, 2010年3月)

また、賦活剤としてEu²⁺をドーブした緑色蛍光体Ba₃Si₆O₁₂N₂のBaの一部をSrに置換し、発光波長をレッドシフトさせ黄色蛍光体にすることに成功した。この蛍光体は青色LEDと組み合わせて白色LEDに使用されるYAG:Ce³⁺蛍光体に勝るとも劣らない発光特性・温度特性を示すことが明らかになった。(J. Nano Research, Vol. 36, pp.1-7 (2016))

分野: 無機工業材料

専門: 無機材料化学

E-mail: moriga@tokushima-u.ac.jp

Tel. 088-656-7423

Fax. 088-655-7025





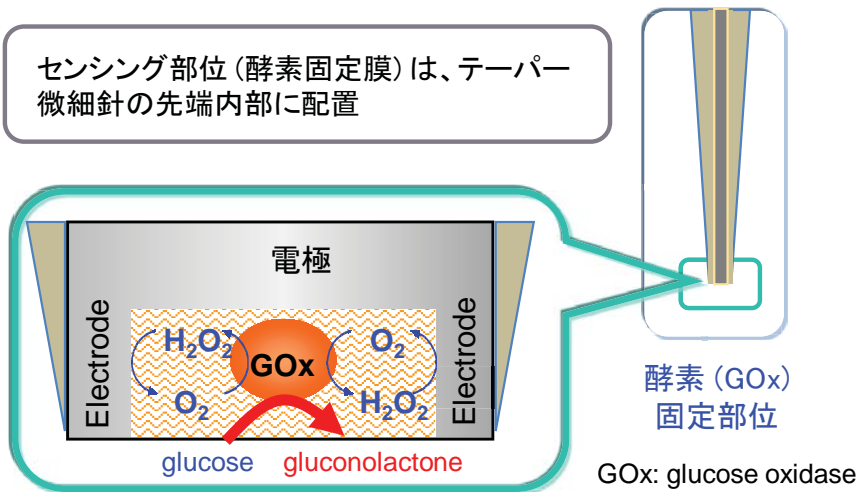
Faculty of
Science and
Technology
Tokushima University

持続血糖測定を目的とした低侵襲型バイオセンサの開発

[キーワード: バイオセンサ, 持続血糖測定, 生体適合性材料] 教授 安澤 幹人

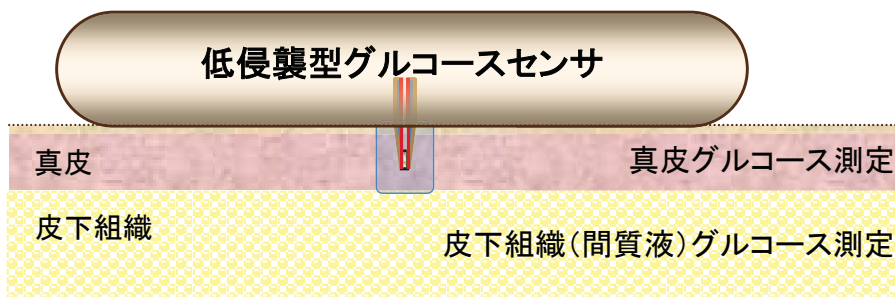
低侵襲型グルコースセンサ

センシング部位(酵素固定膜)は、テーパ形微細針の先端内部に配置



皮膚の中に微細針の先端部のみ(挿入長さ1 mm以下)を挿入することにより、体内グルコース測定が可能

低侵襲型グルコースセンサ



Sensor placement

Conventional sensor

Minimally invasive type sensor

“Inserting”



“Sticking”

内容:

糖尿病は、インスリン分泌の不足やその作用の低下(インスリン抵抗性)等により、慢性の高血糖状態が生じやすく、網膜症・腎症・神経障害などの合併症を引き起こし危険性がある。そのため糖尿病患者にとって、日常生活における血糖コントロールは不可欠であり、血糖自己測定(SMBG)による血糖値の把握、及び食事・運動・薬物等の療法による血糖制御が行われている。近年、合併症の予防には血糖値平均を健常者に近づけるだけでなく、血糖値変動の幅も小さくすることが重要であることが分かっており、日内変動の把握が可能な持続血糖モニタリングシステム(CGMS)は糖尿病治療現場に急速に浸透・普及されている。しかし現在市販されているCGMSでは、長さ1 cm以上ある挿入針を用い、長さも8 mm以上あるセンサを体内に留置することから、挿入時の痛みや違和感・留置への恐怖等が考えられ、センサの微細化・挿入長さの低減(低侵襲化)が求められる。そこで本研究では、センシング部位(酵素固定膜)をテーパ形微細針の先端内部に配置したグルコースセンサの開発を行った。酵素にはグルコースオキシダーゼ(GOx)を用い、センシング部位への酵素固定は、電解析出法と電解重合法を組み合わせた方法を用いて行った。ウサギを用いた *in vivo* 測定により、挿入長さが1 mmの場合においても、従来用いられている皮下組織間質液測定用の針状センサと同等のセンサ応答が得られることが確認できた。

分野: 化学

専門: 電気化学

E-mail: yasuzawa@tokushima-u.ac.jp

Tel. 088-656-7410

Fax: 088-655-7025



Faculty of
Science and
Technology
Tokushima University

水蒸気吸着材の評価法の開発

[キーワード: 吸脱着速度, 赤外分光法] 准教授 加藤 雅裕



Fig. 1 水蒸気の吸脱着速度を自動測定可能な定容型吸着量測定装置..



Fig. 2 専用IRセル

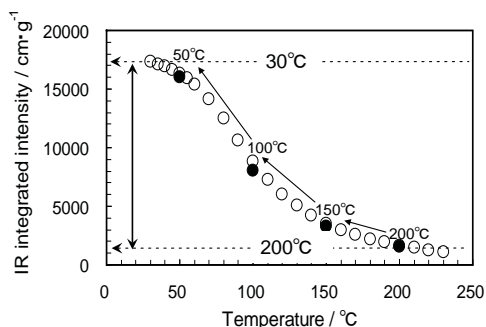


Fig. 3 水蒸気吸着量に相当するIR測定で得られた積分強度から得られるNaYゼオライトへの水蒸気吸着量の温度依存性, ○: 自然放冷で得られたデータ, ●: 平衡データ

内容:

エネルギーの有効利用が叫ばれる中、工場等で排出される低温排熱の利用技術が検討されている。工場から排出される100°C以下の低温排熱の利用技術としては、デシカント空調システムや吸着式ヒートポンプがある。これら装置に組み込まれる水蒸気吸着材には、下記の2つの性能が求められる。(1)早い吸脱着速度、(2)低温で再生可能で、操作範囲における吸着量差が大きい。

これら性能を簡便に評価可能な手法の開発を行っている。現在、我々が有している評価法としては、以下の2つがある。(1)水蒸気の吸脱着速度を自動で測定可能な定容型吸着測定装置(Fig. 1)。

(2)専用のIRセル(Fig. 2)を用い、赤外分光法により、水蒸気吸着量に対応する水蒸気のOH変角振動の積分強度を測定。その温度挙動を追跡することで、室温から、一般にゼオライトの再生に使われる250°C程度までの温度プロファイル(Fig. 3)を簡便に取得。

この測定では、吸着材を厚さ50μm程度の薄片に成形することで、吸着材を目的温度へ迅速に誘導する。前処理温度250°C付近からの自然放冷により、各温度における吸着平衡データを取得可能(Fig. 3)。

分野: 化工物性・移動操作・単位操作

専門: 吸着・膜分離

E-mail: kato@tokushima-u.ac.jp

Tel. 088-656-7429

Fax: 088-656-7429

HP: <http://www.chem.tokushima-u.ac.jp/C3/>



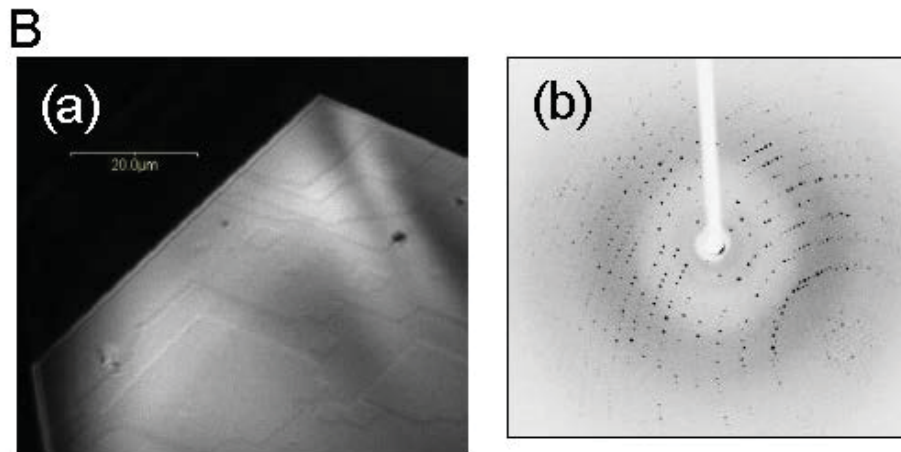
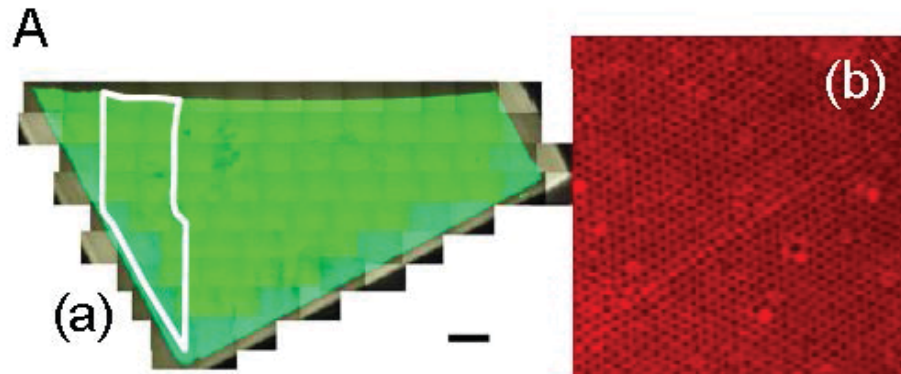


Faculty of
Science and
Technology
Tokushima University

ナノ～サブミクロン粒子の結晶成長

[キーワード:タンパク質結晶, コロイド結晶]

准教授 鈴木良尚



内容:

- A. 外場中におけるコロイド結晶化: コロイド結晶は光回路および将来の光コンピュータ材料として有望な材料である。我々は、遠心沈降法で、密充填のバルク結晶(世界最大級の最大グレインサイズ $\sim 6.1 \text{ mm}^3$)の作製に成功した((a))。また、光トラッピング法を用いて、コロイド結晶の核生成の制御に成功した((b))。
- B. タンパク質結晶表面の分子ステップのその場観察および新規タンパク質結晶化法の開発: タンパク質結晶化機構の基礎的な解明および新規結晶化法の開発は、ゲノム創薬に不可欠な高品質結晶を得るために必要不可欠である。我々は、結晶表面の分子ステップの振る舞いを速度論的に解明しつつある((a))。また、最近世界で初めて、沈殿剤を一切使わない新規結晶化法を開発し、高品質な結晶を得ることに成功した((b))。
- C. 微小重力下におけるタンパク質結晶化プロセスの詳細な解明: 宇宙実験で得られるタンパク質結晶は、地上で得られるものよりも高品質であることが多いことが知られているが、なぜそうなるのかはまだ明らかではない。昨年度参画した国際宇宙ステーション実験Nanostepではじめて、不純物による成長阻害の抑制が示唆された。現在、その一般化のプロジェクトAdvancedNanostepを、我々を中心としたチームで実現すべく、航空機実験等で準備を進めている((a) and (b))。

分野: 結晶工学・応用物性

専門: 結晶成長

E-mail: yoshis@tokushima-u.ac.jp

Tel. 088-656-7415

Fax: 088-655-7025

HP:

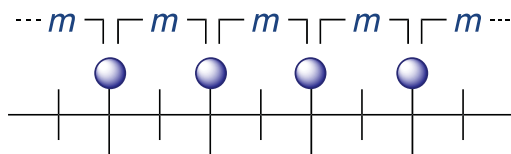
<http://www.chem.tokushima-u.ac.jp/B2/>



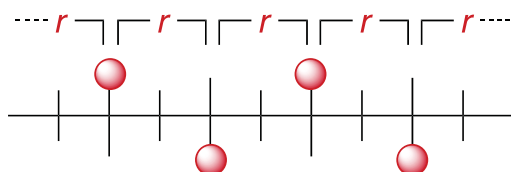
立体規則性感熱応答性ポリマーの合成

[キーワード:ラジカル重合, 立体規則性, 感熱応答性] 准教授 平野朋広

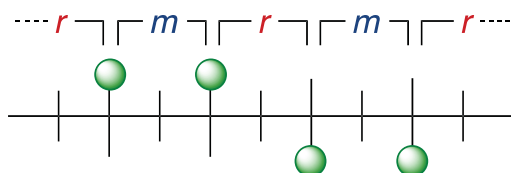
代表的な立体規則性ポリマー



イソタクチック

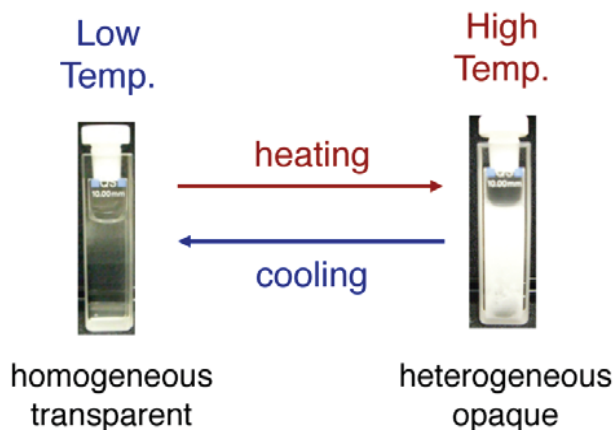


シンジオタクチック



ヘテロタクチック

ポリマー水溶液の相転移挙動



内容:

ラジカル重合の立体特異性に関する研究を行っている。*N*-イソプロピルアクリルアミド(NIPAAm)や*N*-*n*-プロピルアクリルアミド(NNPAAm)などのアミド基を有するモノマーの重合では、水素結合によるモノマーの錯形成を利用して、幅広い立体構造(イソタクチック, シンジオタクチックおよびヘテロタクチック)を有するポリマーの合成に成功している。

また, poly(NIPAAm)やpoly(NNPAAm)の水溶液が示す感熱応答挙動に及ぼす立体規則性の影響についても研究を行っている。昇温過程では2連子立体規則性が, 降温過程では3連子以上の立体規則性連鎖が相転移温度に重要な役割を果たしていることを見出した。

我々の研究の目標は, 合成高分子の一次構造の制御によって新たな機能性材料を開発することである。

分野: 高分子化学

専門: 高分子合成

E-mail: hirano@tokushima-u.ac.jp

Tel. 088-656-7403

Fax: 088-656-7404

HP : <http://poly.chem.tokushima-u.ac.jp>



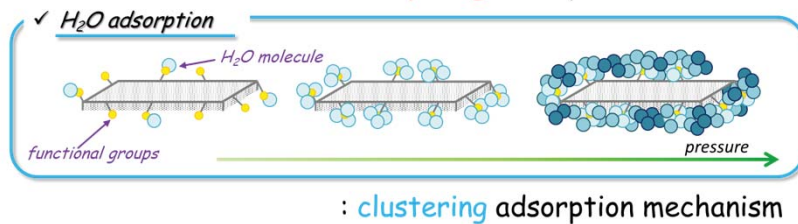
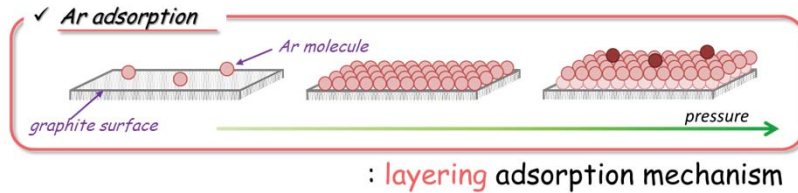
Faculty of
Science and
Technology
Tokushima University

気相吸着機構に関する研究及びその応用技術開発

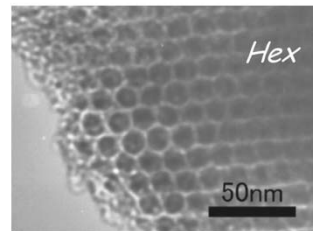
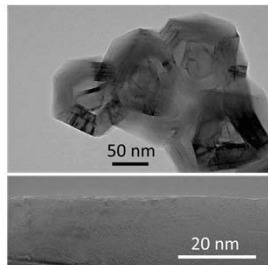
[キーワード: ガス吸着, 炭素材料, 多孔質材料]

准教授 堀河 俊英

□ *Non-polar vs. polar molecules adsorption on graphite surface*



- Non-porous graphite
- Highly ordered mesoporous carbon



* J. Phys. Chem. C (2011), pp. 2720–2726

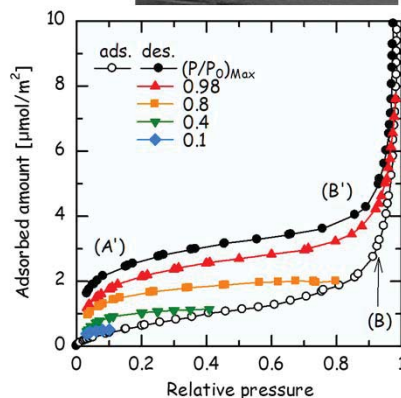
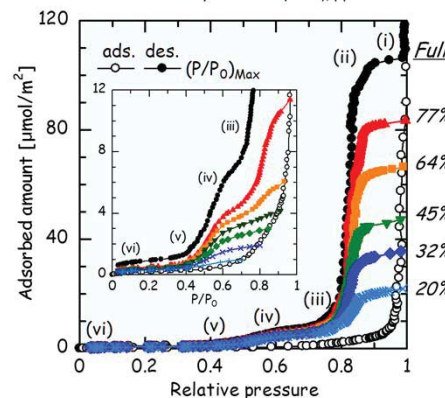


Fig. Water desorption scanning curves on (a) Carbone 1000 and (b) Hex at 273K [1].



内容:

吸着現象を利用した応用技術としてガス分離技術、環境浄化技術など様々あり、化学工業において吸着分離プロセスは非常に重要な単位操作の一つである。

それら応用技術には吸着原理に基づく最適な吸着剤を適用することが省エネルギー、処理時間の短縮、コスト削減に繋がる。最適な吸着剤を設計する上で制御される特性として、表面積、細孔容積、細孔サイズとその分布などの細孔特性や表面特性が挙げられる。

しかしながら、長年取り組まれている吸着研究でも未だに解明されていない吸着メカニズムが多く存在し、その解明に注力し研究を推進している。特に、炭素材料を吸着剤とした非極性、極性分子の吸着挙動に注目し、基礎吸着科学の発展と、その応用技術の開発に取り組んでいる。

E-mail



C-2 lab HP



EDB



分野: 化学工学

専門: 吸着科学、分離工学

E-mail: horikawa@tokushima-u.ac.jp

Tel. 088-656-7426

Fax: 088-656-7426

HP : <http://www.chem.tokushima-u.ac.jp/C2/>





Faculty of
Science and
Technology
Tokushima University

酸化物を中心とした機能性無機材料開発

[キーワード: 機能性固体材料, 結晶化学]

准教授 村井啓一郎

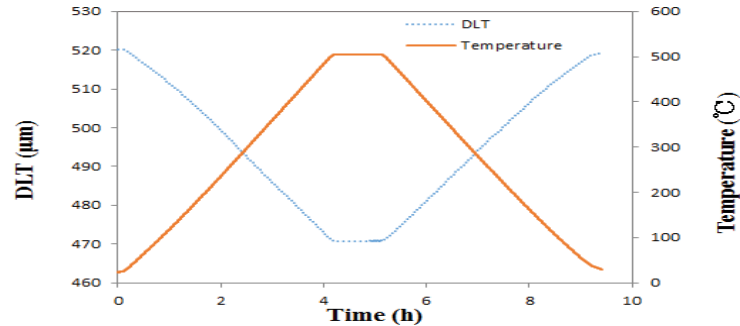


図1 $Zr_2(WO_4)(PO_4)_2$ の熱収縮挙動. 温度上昇に伴い材料が等方的に収縮し, 温度を降下させると膨張している.

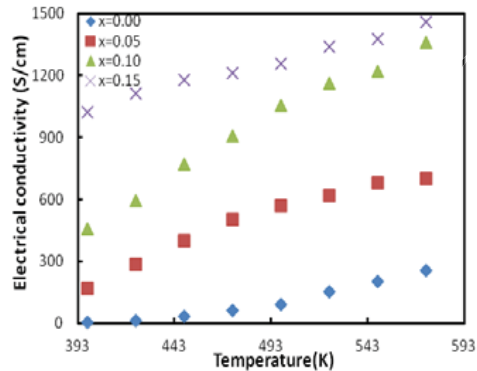


図2 ペロブスカイト型酸化物 $LaCoO_3$ にCaをドーブした際の電気伝導度の温度変化. 図中のxはLaに対するCaのドーブ量. 熱電特性は電気伝導率に比例することが知られている.

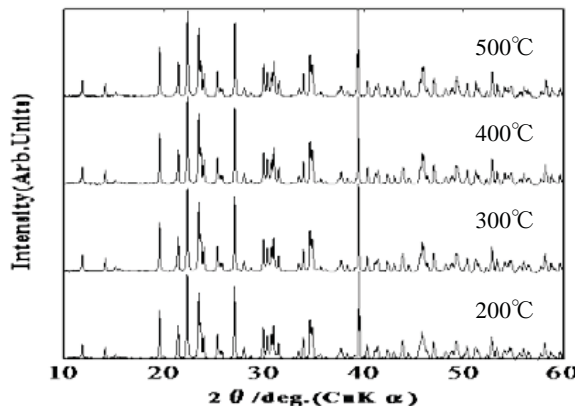


図3 $Zr_2(WO_4)(PO_4)_2$ の高温粉末X線回折 (HT-PXRD). データ解析することで結晶構造変化を知ることができる.

内容: 温度を上昇させると収縮する負の熱膨張材料(図1)や熱を電気に変換する熱電変換材料(図2)などの開発およびその構造化学的観点からの評価・考察を行っている。

特に現在実用化されているそれらの多くはレアメタルなど高価で有害な金属が用いられていることも少なくなく, 熱的・化学的に安定な酸化物を利用した代替材料の開発を行っている。

そのアプローチのひとつとしてX線による結晶構造解析を行っている(図3)。すなわち, 材料の物理的・化学的性質はその材料の有する結晶構造と大きな相関があり, 例えば結晶構造の変化がその材料の物性にどのような影響を与えるかなどの基礎科学的研究も大きな柱の一つである。

現在行っている研究には負の熱膨張材料があるが, 熱を加えることで収縮するときの原子の熱振動特性や結晶構造変化を精密に見積もることでゼロ熱膨張材料など新たな材料開発への足掛かりとしている。

またペロブスカイト型酸化物を中心とした熱電変換材料へ他元素をドーブすることでその熱電特性や結晶構造がどのように変化するか, またそれらにはどのような相関があるかなどを考察し, よりよい特性をもった新規材料開発へのヒントとしている。

分野: 無機材料・物性

専門: 結晶物理学

E-mail: keimurai@tokushima-u.ac.jp

Tel. 088-656-7424

Fax: 088-655-7025



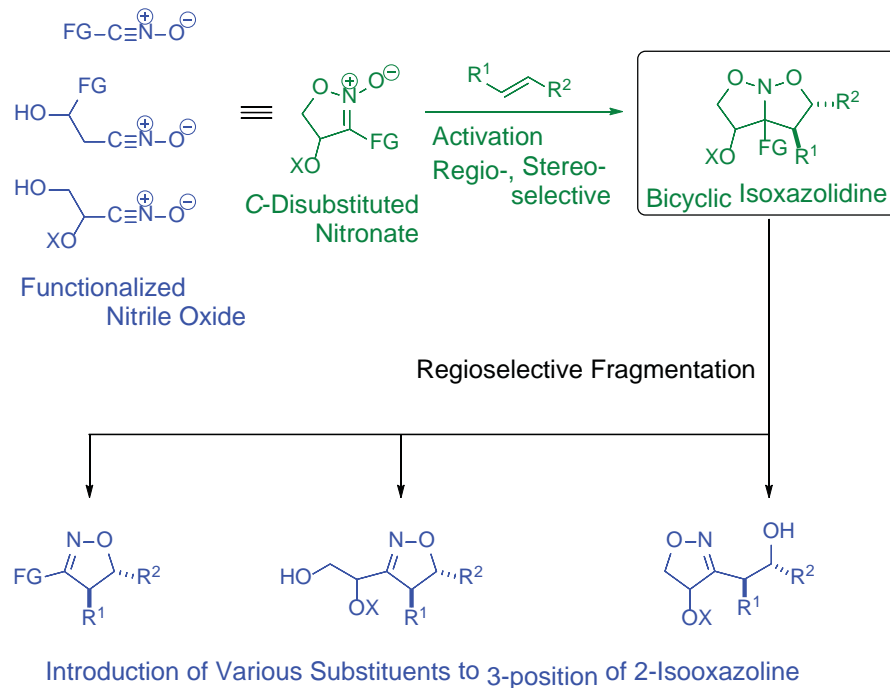
Faculty of Engineering
The University of Tokushima

複素環化合物合成の研究

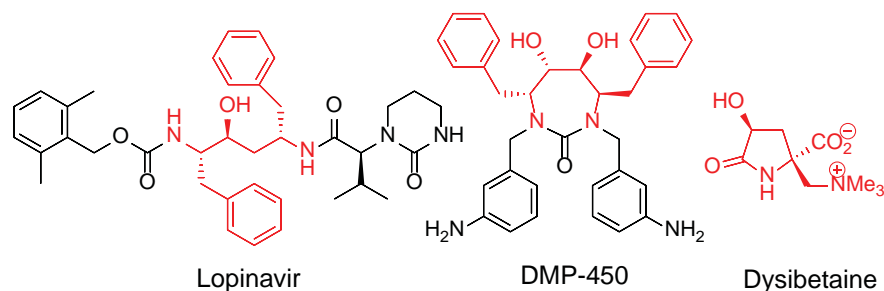
[キーワード: 生理活性物質, 立体・レジオ選択的, 触媒反応]

講師 西内優騎

官能基化ニトリルオキシド合成等価体としての C-ジ置換ニトロナート



生理活性物質合成への応用例



医薬・農薬などへの展開が期待される複素環化合物の選択的かつ効率的合成方法の開発研究を行っている。中でも、1,3-双極性環状付加反応を利用した窒素・酸素を含む複素五員環化合物の合成方法について、

- 1) 触媒反応による活性化
- 2) 立体選択的反応の開発
- 3) レジオ選択的反応の開発
- 4) 生理活性物質合成への展開

主に研究を行っている。

これまでに、ルイス酸を利用したニトリルオキシド環状付加反応の活性化、立体・レジオ・官能基選択的反応の開発。官能基化ニトリルオキシド合成等価体となるC-ジ置換ニトロナートの開発を行っており、これによって2-イソオキサゾリン環3位への電子吸引性置換基の導入を容易にした。これらの反応は、ジシベタイン形式合成やHIVプロテアーゼ阻害剤であるロピナビルコア構造の効率的な合成方法の展開に成功している。

分野: 化学

専門: 有機合成化学

E-mail: nishiuchi@tokushima-u.ac.jp

Tel. 088-656-7400

Fax: 088-655-7025

HP :



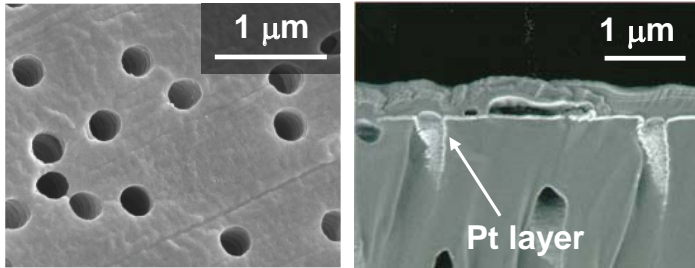


Faculty of
Science and
Technology
Tokushima University

トラックエッチ膜フィルター電極を用いる電気化学分析

[キーワード:トラックエッチ膜, バイオセンサ, 流れ分析]

講師 水口仁志



トラックエッチ膜フィルターに白金をコーティングして作製した電極の表面(左)と断面(右)。電解液は孔を通過する際に電気分解される。

図1 トラックエッチドメンブレンを母体とする電極のSEM写真

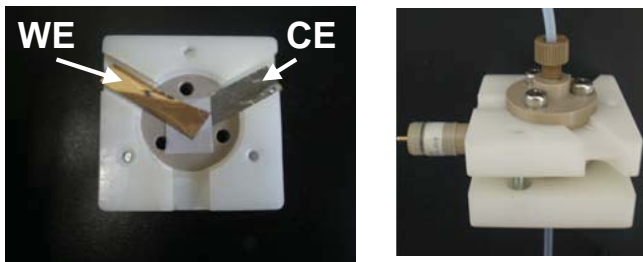


図2 フローセルの構成

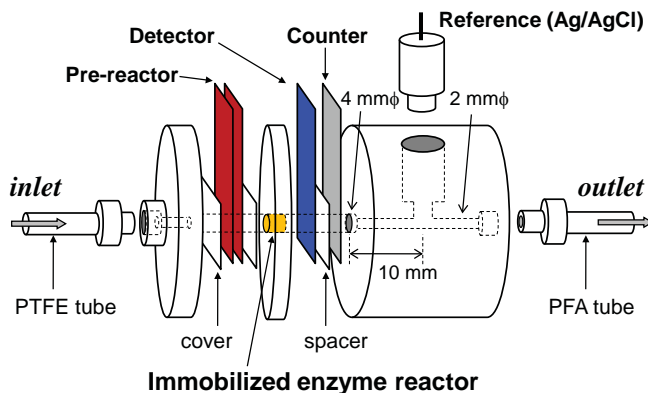


図3 電流検出型酵素センサーの構成例

内容:

トラックエッチ膜フィルターとは、無数の円筒状真直の孔を持ち、表面が平滑で膜厚が薄く(約10 μm)、孔密度、孔径が厳密に制御された構造を有する。我々はこのフィルターに白金や金をコーティングすることで、膜の表面と孔の内面における電解反応を可能とするフィルター電極を作製した。電解反応物質は、電解液の流れに乗ってフィルターの細孔へ輸送されるが、孔径が0.2~1.0 μmのフィルターを母体として用いると、ろ過をするように電解を通液させながら極めて効率の良い電気分解が可能となる。またフィルターの膜厚が約10 μmと薄いため、作製した電極を重ねるだけで、様々な電極システムを構成することができる。我々はこの電極の特長を活かした様々な電気化学分析法の開発を行っている。図3は電流検出型酵素センサーとして構成した例である。グルコース酸化酵素を用いる場合、生成した過酸化水素を後段のフィルター電極での酸化電流として検出できる。妨害となるアスコルビン酸や尿酸は、固定化酵素反応器の上流に配置されたフィルター電極で定量的に分解される。その結果、グルコースに選択的なシグナルを連続的に取得できるフローセンサーとなる。このように重ねるだけでシステムのアレンジができる容易さは、従来の電極システムでは為し得なかった重要な特長である。

分野: 分析化学

専門: 電気分析, 固相抽出, 簡易分析

E-mail: mizu@tokushima-u.ac.jp

Tel. 088-656-7419

HP : <http://www.chem.tokushima-u.ac.jp/B1/index.html>





Faculty of
Science and
Technology
Tokushima University

多糖類からの有用物質生成のNMRその場観測

[キーワード: 糖類, その場観察NMR法, 5-HMF] 講師 吉田 健

〈図表〉

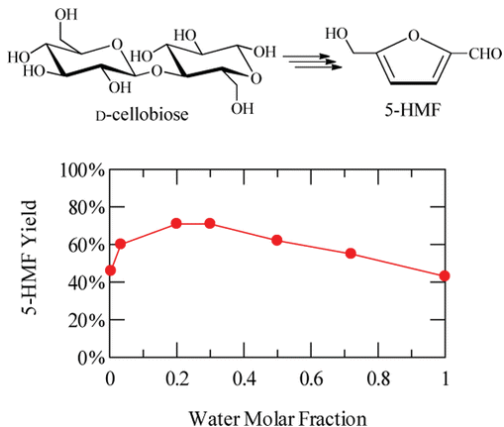


図1. DMSO/水混合溶媒中におけるセロビオースの分解反応と5-HMFの収率.

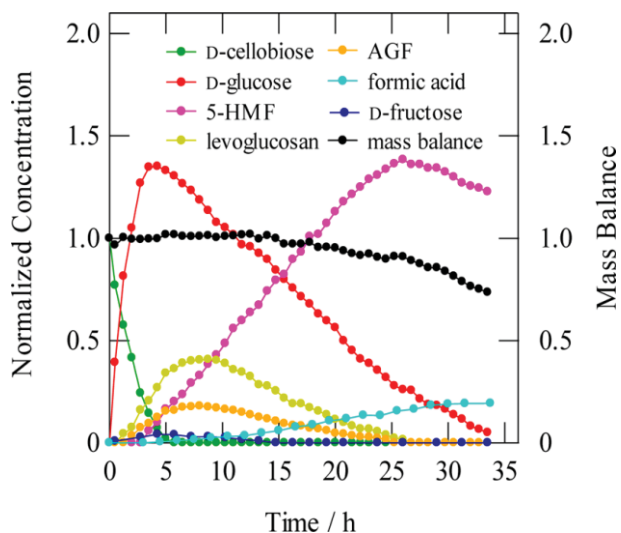


図2. その場観察¹³C NMR法によって得られたセロビオース分解の反応の生成物および反応物の経時変化.

内容:

多糖類は再生可能バイオ資源として注目を集めている。我々は最近、溶液NMRによるその場観察法を駆使し、セルロースと同じ構造を持つ二糖であるセロビオースから、5-ヒドロキシメチル-2-フルアルデヒド(5-HMF)を5-HMFを高収率で得ることに成功した(H. Kimura et al., J. Phys. Chem. A, 117, 10987 (2013); 図1)。5-HMFはバイオ燃料やポリマー原料として極めて広い用途があるものの、安価な合成法が確立していないため、高付加価値の化合物である。

糖類の分解反応においては、異性体、互変異体、反応前駆体が生成するため、反応物を捉えるには溶液NMR法が事実上唯一の手法である。我々は、その場観察¹³C NMR法を用いる。¹³C化学シフトは結合環境に敏感であるため、異性体や複数の生成物が混在する複雑な系において、化学種の区別・同定を可能にする。立体構造にも敏感に反応するので、オリゴ糖のグルコースユニットの区別も可能である。その場観察法により、生成する化学種を漏れなく正確に捉え、物質収支を確認しながら、定量的な速度論解析を実現する。図2に示したような質と量の両方に優れたデータが一度に入手でき、反応の最適条件、物理化学的見地からの速度論的解析の開拓が可能である。

分野: 物理化学

専門: 溶液物理化学

E-mail: yoshida.ken@tokushima-u.ac.jp

Tel. 088-656-7669

Fax: 088-655-7025

HP: <http://www.chem.tokushima-u.ac.jp/B2/>



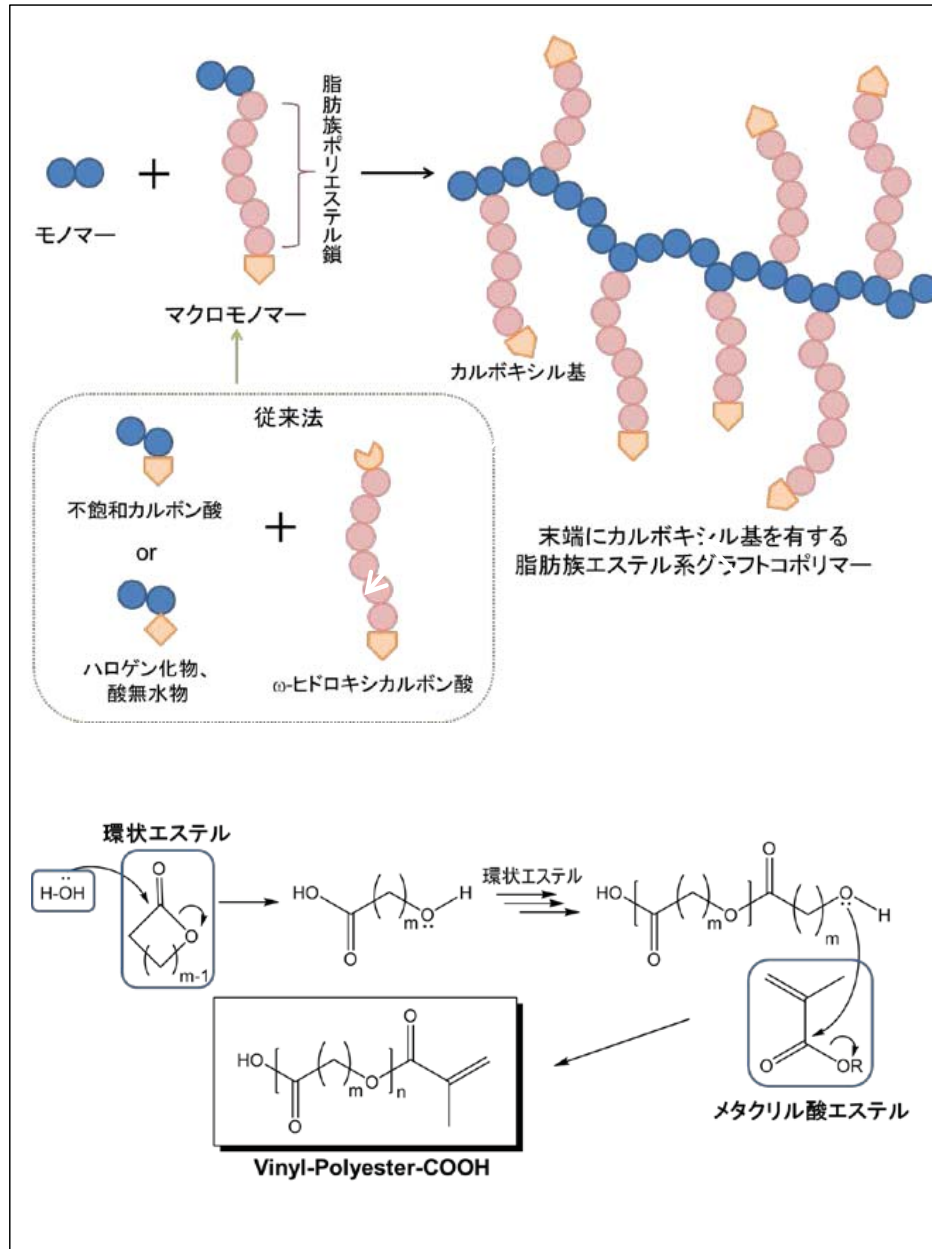


Faculty of
Science and
Technology
Tokushima University

末端にカルボキシル基を有するマクロモノマーの合成

[キーワード: 高機能材料, 生分解性ポリマー]

助教 押村 美幸



内容:

グラフトコポリマーは、低分子のモノマーと、鎖末端に重合性基を有するポリマー(マクロモノマー)から合成される。末端にカルボキシル基を有するビニルモノマーをマクロモノマーに選択すると、ビニル基が付加重合することで、側鎖にカルボキシル基を有するグラフトコポリマーが容易に合成可能である。側鎖の末端にカルボキシル基を有するグラフトコポリマーは、レジスト材料や架橋剤、熱硬化性塗料などの高機能材料として利用され、自動車、電気、電子、通信、半導体など、日本産業の中核を担う材料である。特に、末端カルボキシル基を有する脂肪酸ポリエステル系ビニルモノマー(Vinyl-Polyester-COOH)は、ポリマー連鎖中に様々な構造を導入できることから重要であり、その経済的で効率的な製造法が求められている。従来法では、ハロゲン化物や酸無水物を用いる必要があるため、環境毒性や大量の副生成物の生成が問題となり、グリーンケミストリーの観点から、改良が望まれる。

そこで我々は、*tert*-ブチル亜鉛酸リチウムを触媒に用いて環状エステルの開環重合およびメタクリル酸エステルとのエステル交換反応を行い、末端にカルボキシル基を有する脂肪酸エステル系ビニルモノマーを合成した。

分野: 高分子化学

専門: 高分子合成

E-mail: oshimura@tokushima-u.ac.jp

Tel. 088-656-7404

Fax: 088-656-7404

HP : <http://poly.chem.tokushima-u.ac.jp/>

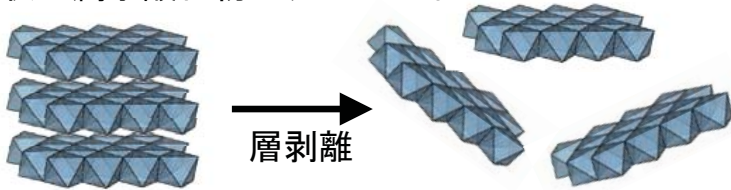


Faculty of
Science and
Technology
Tokushima University

層状金属水酸化物のナノシート化と層間イオン制御

[キーワード: 層状化合物, ナノシート, イオン交換] 助教 倉科 昌

I. 層状金属水酸化物のナノシート化



層状金属水酸化物

ナノシート

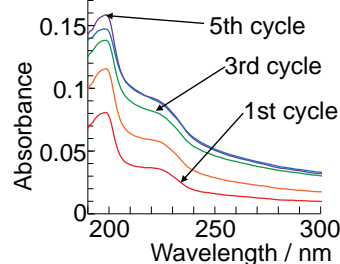
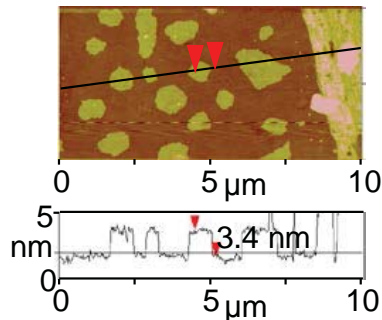
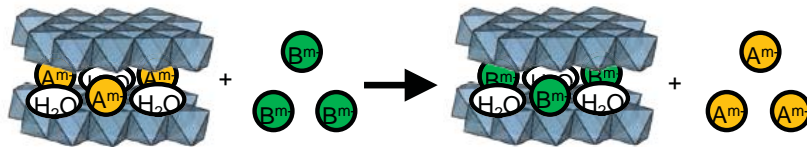


図1. コバルト水酸化物ナノシートの原子間力顕微鏡(AFM) 像

図3. ニッケル水酸化物ナノシートの再積層を紫外光吸収で測定

II. 層状金属水酸化物の層間イオン制御



- ・ポリモリブデン酸やホウ酸の取り込み
- ・リン酸の取り込みと放出の制御



図3. Mg/Fe層状複水酸化物を用いたコマツナ栽培試験

内容:

金属イオンの水溶液をアルカリ性になると、分子レベルの厚みを持つ水酸化物層が積み重なった構造をとることがある。これが層状金属水酸化物で、この特徴的な構造に由来した様々な物性を示す。

この層を1枚ずつに剥離することで、厚みが原子数層程度の板状物質であるナノシートを合成することができる。我々はコバルトやニッケルの水酸化物をナノシート化(図1)しており、他の遷移金属元素についても検討している。またこれらを一定厚で基板の上に再度積層化し(図2)、新規機能性材料の構築を目指している。これらはナノメートルサイズで制御された構造の合成が常温常圧で容易にできることが特徴である。

また水酸化物を構成する金属イオンの組み合わせによっては、陽イオン性の水酸化物層と陰イオンが交互に積み重なる構造ができ、その陰イオンは他の陰イオンと交換することができる。この性質を用いて、有害物質や有益物質を陰イオンとして回収やそれらの利用を目指している。そのために資源としてモリブデン酸や廃水からのホウ酸の回収、およびリン酸の放出を用いた肥料への応用(図3)を検討している。

分野: ナノ材料化学

専門: 無機化学

E-mail: kurashina.masashi

@tokushima-u.ac.jp

Tel. 088-656-7418

Fax: 088-655-7025

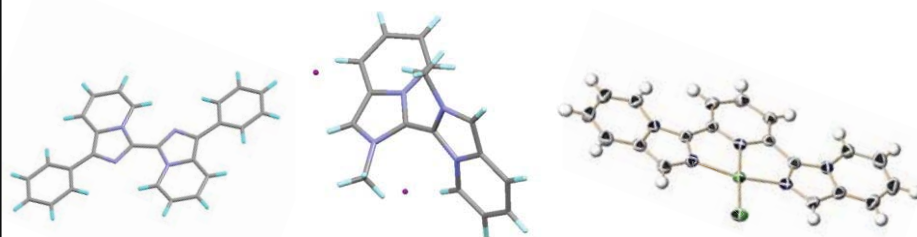
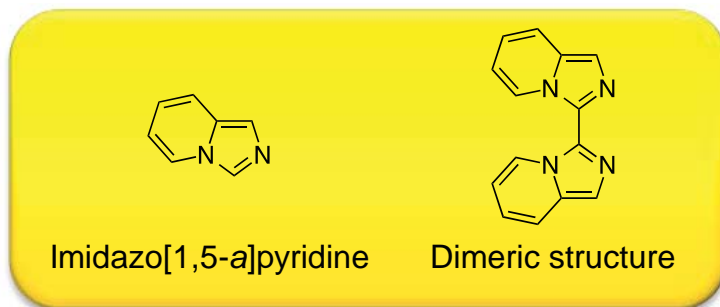




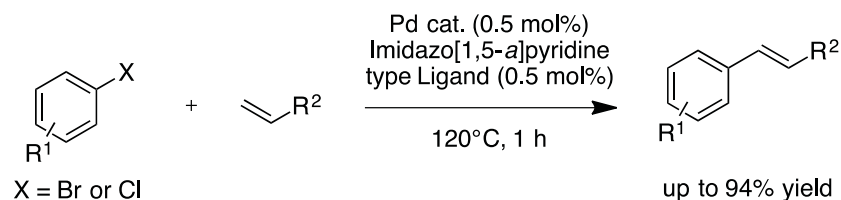
Faculty of
Science and
Technology
Tokushima University

複素環化合物の合成と機能化

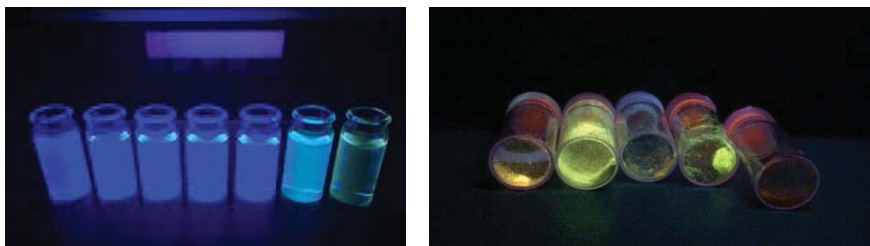
[キーワード: 複素環合成, 機能性分子] 助教 八木下 史敏



<Application as Ligands to Mizoroki-Heck Reaction>



<Fluorescence in solution and in the solid state>



内容:

複素環化合物は生理活性を示す物質も多く、医薬品や機能性材料などに見られる重要な構造である。本研究では縮合環部に窒素原子が位置する特徴的な構造を有するイミダゾ[1,5-a]ピリジンに着目した。この誘導体は抗がん活性などの薬理活性を示すことから、医薬品への応用研究がなされていた。また近年では、ユニークな光学特性を有する新たな化合物群として注目され、有機ELや薄膜電界効果トランジスタなどへの応用が期待されている。

本研究ではイミダゾ[1,5-a]ピリジンを母核とした様々な誘導体を合成し、触媒反応における配位子としての利用や機能性材料への応用を目的とし、研究を行っている。最近著者らは、イミダゾ[1,5-a]ピリジン環が3,3'位が直接架橋した二量体構造を有する誘導体を合成した。現在は、この二量体構造をフルオロフォアとする、センシング分子や高効率発光分子などの光機能性有機分子の創製に取り組んでいる。また、リン配位子に代わる、窒素配位型配位子として利用した触媒システムの開発にも取り組んでいる。

分野: 化学

専門: 有機合成化学

E-mail: yagishitaf@tokushima-u.ac.jp

Tel. 088-656-7405

Fax: 088-655-7025