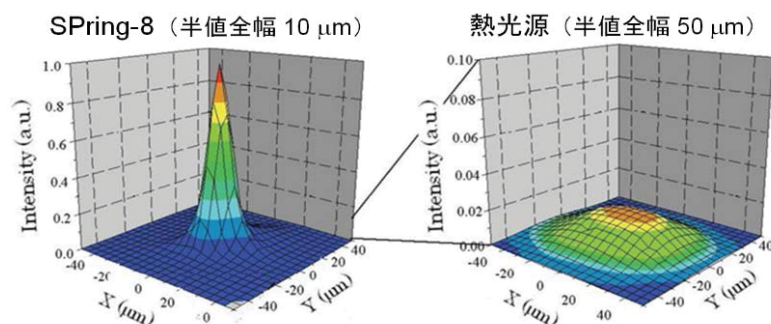


# シンクロトロン放射光を用いた赤外分光と光物性

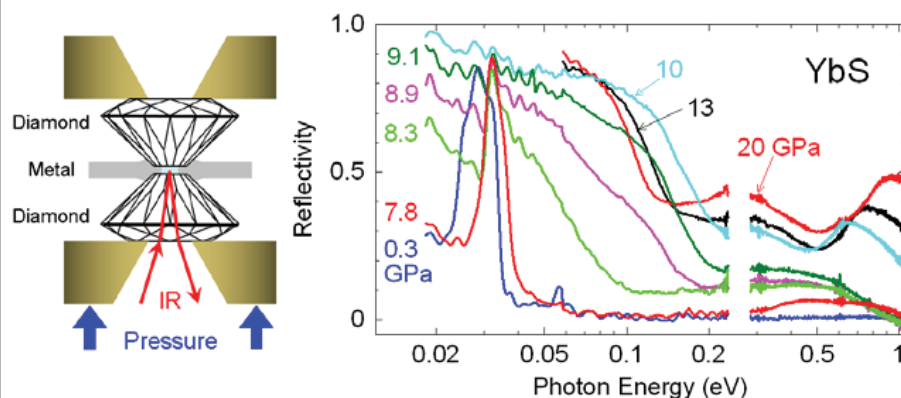
〔光物性、赤外分光, シンクロトロン放射光〕 教授 岡村英一

## 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 $10 \text{ meV}$ から $1 \text{ eV}$ 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 $100 \text{ nm}$ 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/>



# 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] 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

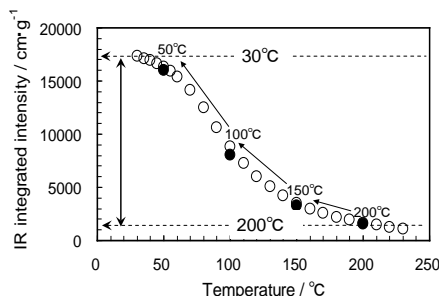


Fig. 3 水蒸気吸着量に相当するIR測定で得られた積分強度から得られるNaYゼオライトへの水蒸気吸着量の温度依存性, ○: 自然放冷で得られたデータ, ●: 平衡データ

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℃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℃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℃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

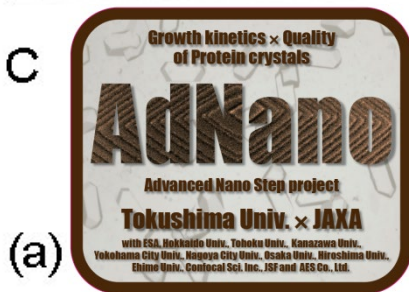
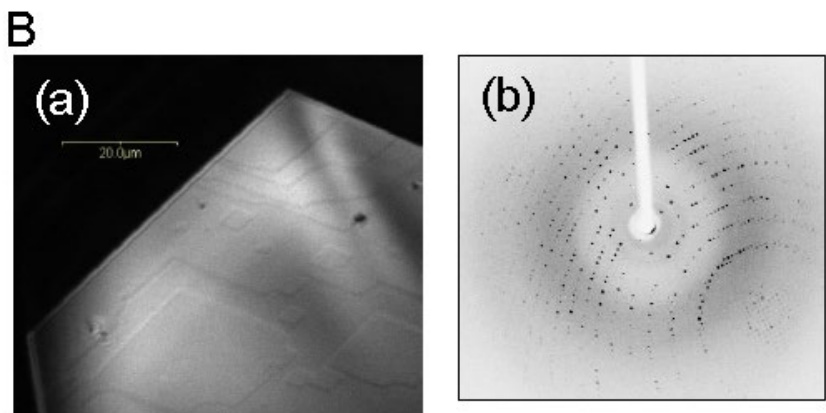
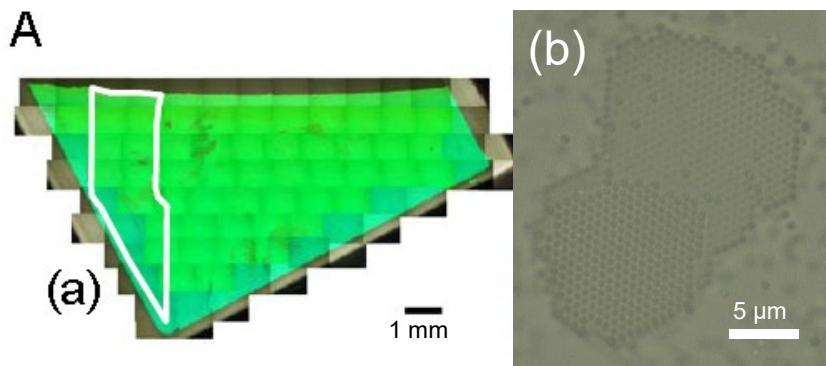
HP: <http://www.chem.tokushima-u.ac.jp/C3/>



# 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]

教授 鈴木良尚



内容:

- A. **コロイド結晶**: 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～6.1 mm<sup>3</sup>)の作製に成功した((a))。また、近年は引力系のコロイド結晶の成長界面の研究も行っている((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。現在国際宇宙ステーション(ISS)実験Advanced Nano Step missionをPIとして主催している。これまで5度、グルコースイソメラーゼというタンパク質の結晶成長界面を、軌道上微小重力下でその場観察し、分子ステップの前進速度の過飽和度依存性の測定に成功している。また、ISS実験の行われのない年には、予備実験として、航空機のパラボリックフライトによる微小重力実験も行ってきた((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/>





# 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

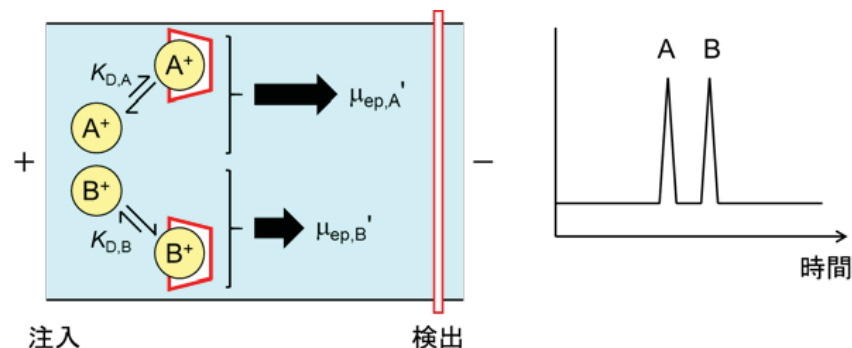


図1 アフィニティ相互作用に基づく分離分析の改善

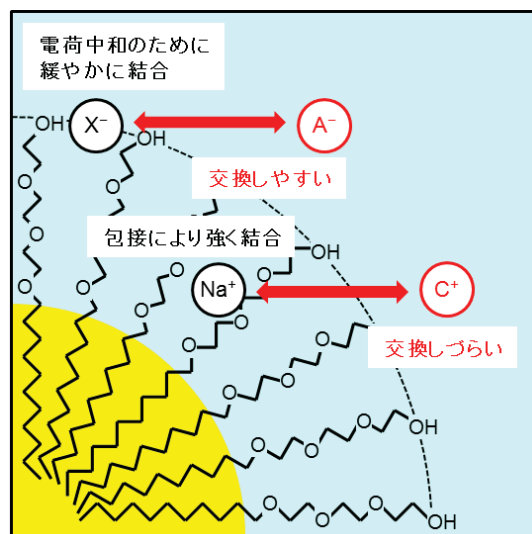


図2 非イオン界面活性剤ミセルへのイオン分配の選択性

## 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試薬の開発, アフィニティ相互作用の解析, 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>

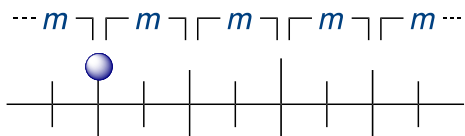


# 立体規則性感熱応答性ポリマーの合成

[キーワード:ラジカル重合, 立体規則性, 感熱応答性]

教授 平野朋広

代表的な立体規則性ポリマー



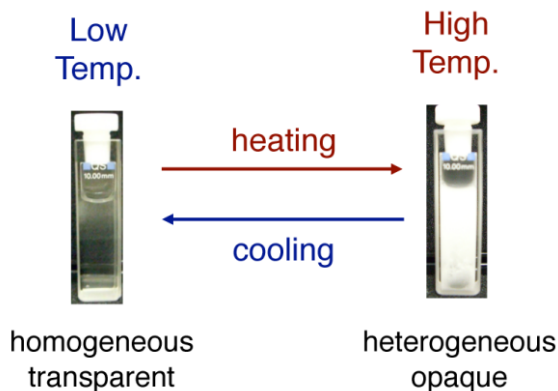
イソタクチック

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*- $\alpha$ -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

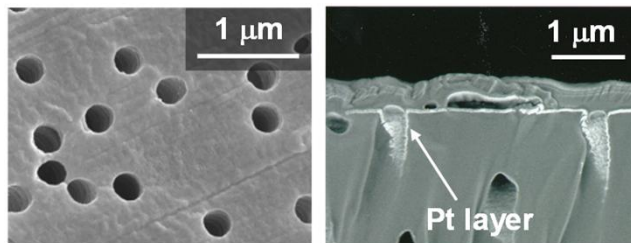
Fax: 088-656-7404

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

# 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]

教授 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

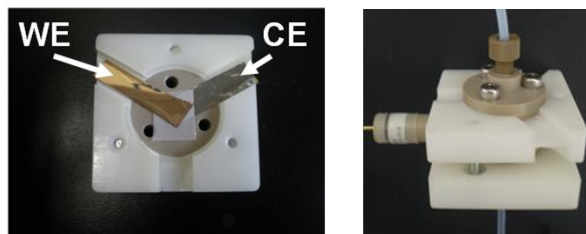


図2 フローセルの構成

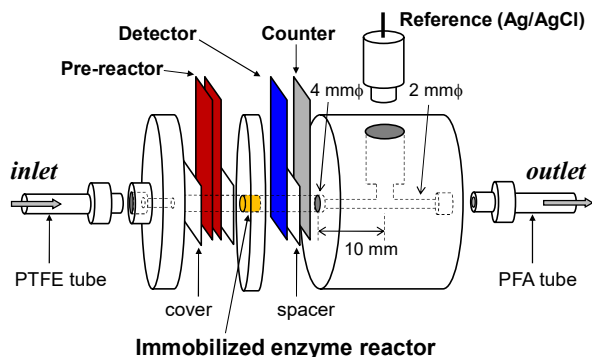


図3 電流検出型酵素センサーの構成例

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>



# 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] 教授 村井啓一郎

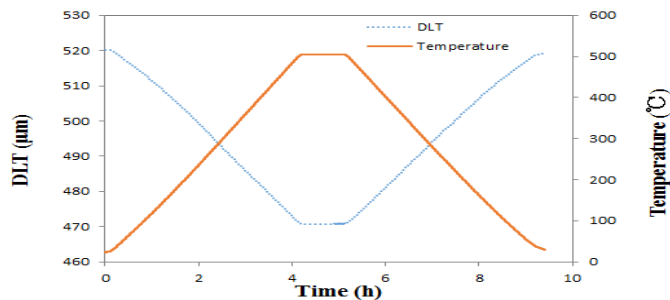


図1  $\text{Zr}_2(\text{WO}_4)(\text{PO}_4)_2$ の熱収縮挙動. 温度上昇に伴い材料が等方的に収縮し, 温度を降下させると膨張している.

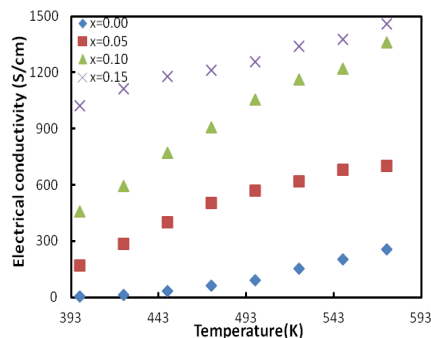


図2 ペロブスカイト型酸化物 $\text{LaCoO}_3$ にCaをドーブした際の電気伝導度の温度変化. 図中のxはLaに対するCaのドーブ量. 熱電特性は電気伝導率に比例することが知られている.

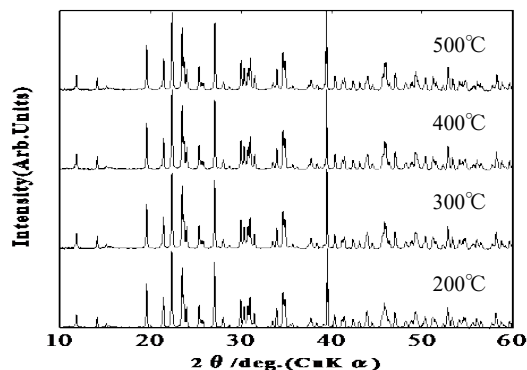


図3  $\text{Zr}_2(\text{WO}_4)(\text{PO}_4)_2$ の高温粉末X線回折 (HT-PXRD). データ解析することで結晶構造変化を知ることができる.

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

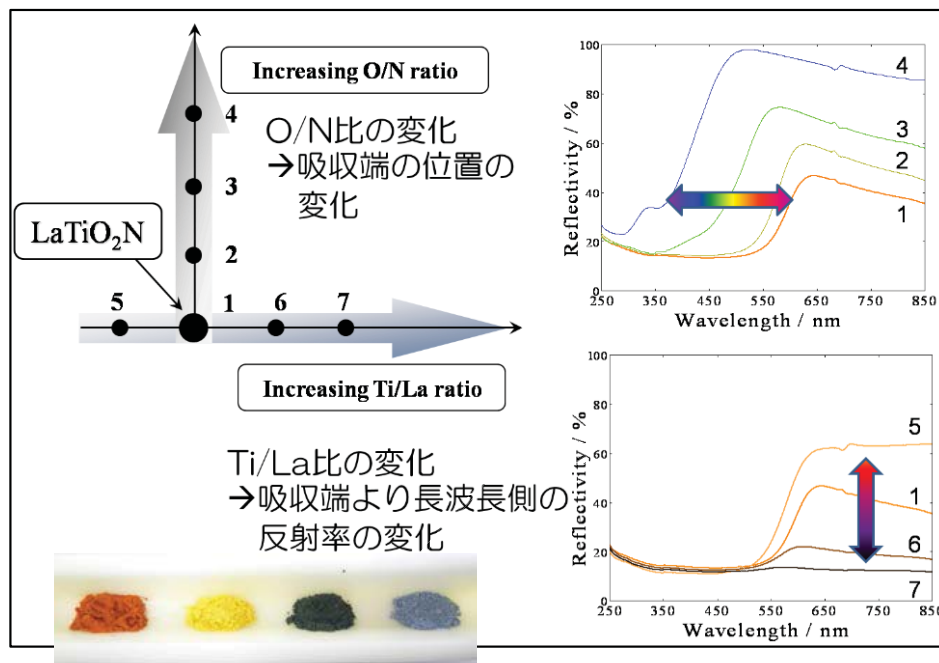
Fax: 088-655-7025



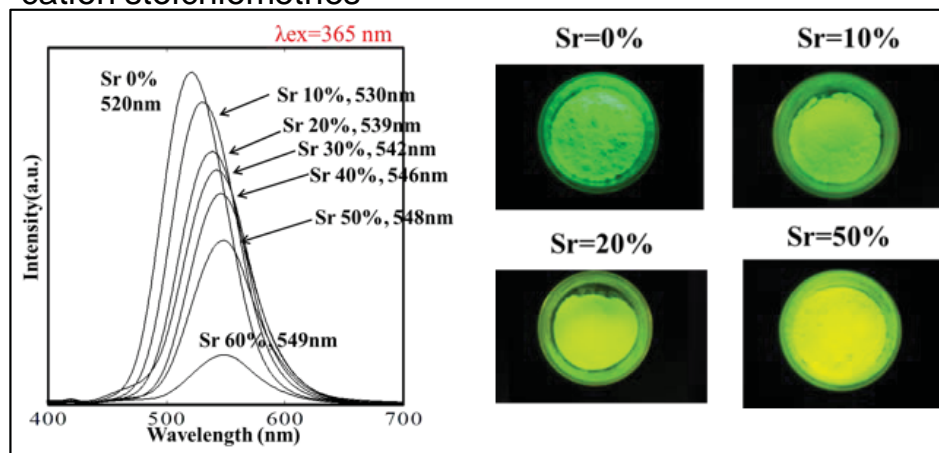
# 複合アニオン化合物の光化学的性質の制御

〔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 LaTiO<sub>2</sub>N via control of anion and cation stoichiometries



Figs. 2 Redshift of emission for Ba<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>12</sub>N<sub>2</sub>: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LaTiO<sub>2</sub>N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Eu<sup>2+</sup>をドーブした緑色蛍光体Ba<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>12</sub>N<sub>2</sub>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:Ce<sup>3+</sup>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

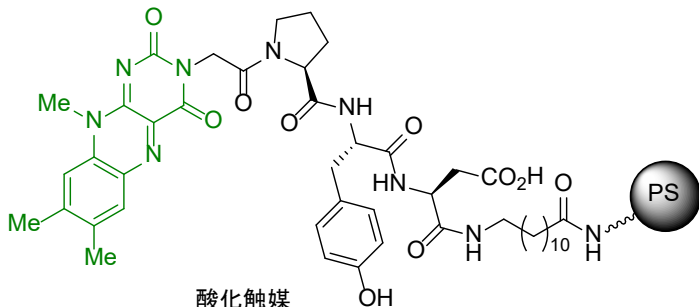
Fax. 088-655-7025





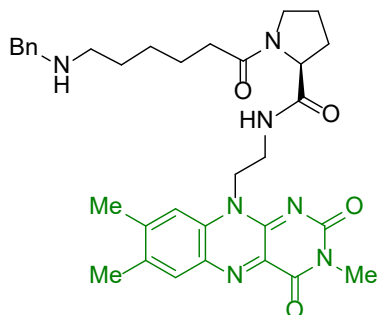
# 触媒機能を有する有機分子や高分子化合物の開発

[キーワード: 有機分子触媒, 高分子触媒, 光レドックス触媒, etc.] 准教授 荒川幸弘



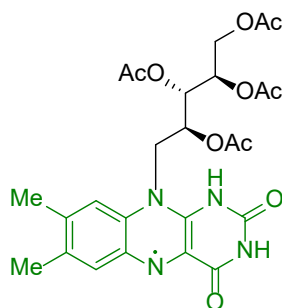
酸化触媒

*Chem. Sci.* **2017**, *8*, 5468



光レドックス触媒

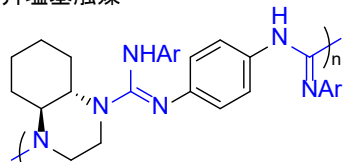
*Org. Lett.* **2019**, *21*, 6978



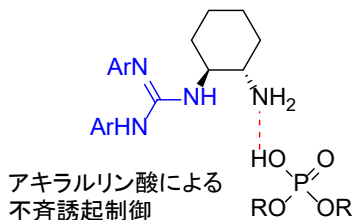
酸触媒

*Chem. Commun.* **2020**, *56*, 5661

不斉塩基触媒



*ACS Omega* **2021**, *6*, 33215



アキラルリン酸による  
不斉誘起制御

## 内容:

有機化合物の変換反応(酸化還元や各種結合形成反応)を標的とした触媒の開発を中心に, 高分子の特徴を活かした簡便合成, メタルフリーな有機合成, 可視光駆動型反応, フローマイクロリアクターを活用する物質変換など, 多角的なアプローチでグリーン・サステナブルケミストリーへの貢献を目指した合成化学の研究を行っている。

触媒開発に関する近年の研究成果として, **フラビン環**を活性中心とする酸化触媒 (*Chem. Sci.*, **2017**, *8*, 5468), 光レドックス触媒 (*Org. Lett.*, **2019**, *21*, 6978), プレンステッド酸触媒 (*Chem. Commun.*, **2020**, *56*, 5661)などを報告している。また, 最近ではグアニジン化合物の塩基触媒能に着目し, **グアニジノ基**を主鎖に配列したキラルポリマー合成 (*ACS Omega*, **2021**, *6*, 33215)や非共有結合分子修飾によるグアニジン型不斉触媒のオンデマンド設計に関する研究も進めている。

分野: 合成化学

専門: 有機合成化学

E-mail: arakawa.Yukihiko@tokushima-u.ac.jp

Tel. 088-656-9704

Fax: 088-656-7407

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



# 赤外分光法を用いた物質中の電子と分子のダイナミクス研究

[キーワード: 高圧物性、分子ダイナミクス] 准教授 野口 直樹

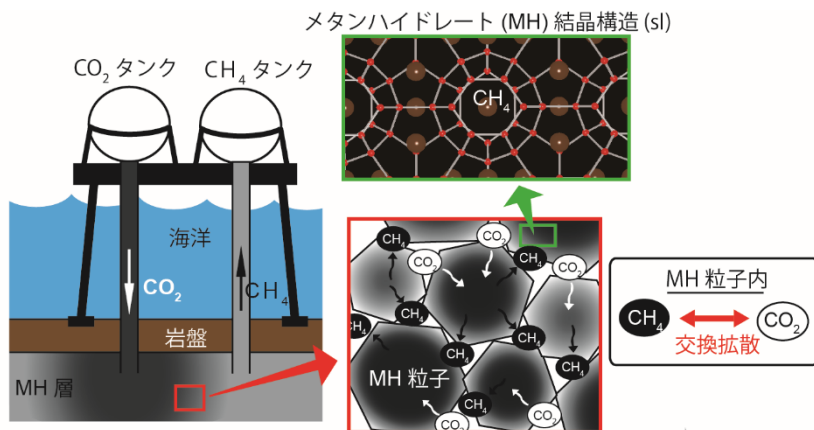


図1 海底下のMH層へのCO<sub>2</sub>注入とCH<sub>4</sub>回収。

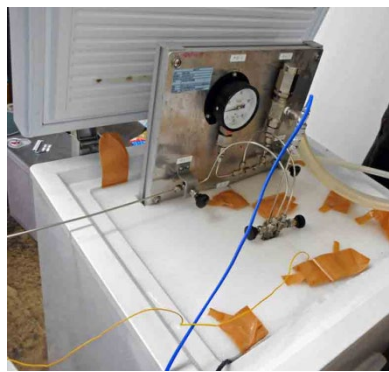


図2 低温高圧リアクター



図3 FeGa<sub>3</sub>の結晶

## 内容:

赤外・ラマン分光法をはじめとする各種分光法を用いて、極限環境下(高圧、低温、高温、強磁場)での物質中の電子と分子のダイナミクスの解明に取り組んでいる。

### 1. ガスハイドレートの分子ダイナミクス

メタンクラスレートハイドレート(MH)は水とメタンから成る低温高圧条件下で安定な包接化合物である。天然では日本周辺の海底で見つかっており、次世代の資源として注目されている。海底下にあるMH層にCO<sub>2</sub>ガスを注入し、MH中のCH<sub>4</sub>とCO<sub>2</sub>を置換して、CH<sub>4</sub>ガスを回収する方法が提案されている(図1)。この置換反応速度を見積もるために、MH中のCH<sub>4</sub>とCO<sub>2</sub>の交換拡散係数を実験で決定しようとしている。この実験を行うため、研究室に低温高圧リアクターを立ち上げ、ガスハイドレートの合成を行っている。

### 2. 熱電材料の電子ダイナミクス

熱電材料の熱電変換効率はフェルミ準位近傍での電子状態密度の立ち上がりに依存する。熱電材料候補であるFeGa<sub>3</sub>(図3)のフェルミ準位近傍の電子ダイナミクスの温度依存性について調べている。

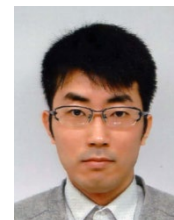
分野: 物理化学

専門: 光物性、地球惑星物質学

E-mail: noguchi.naoki@tokushima-u.ac.jp

Tel.: 088-656-9977

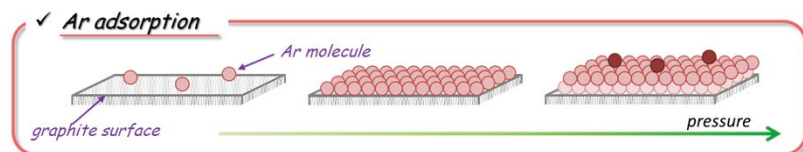
HP: <http://www.chem.tokushima-u.ac.jp/B2/>



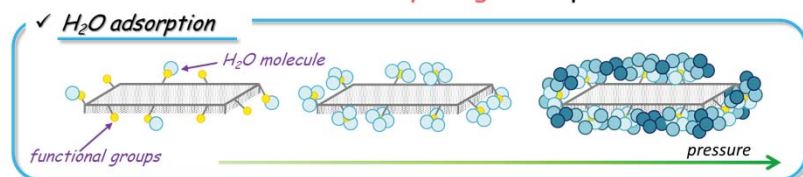
# 気相吸着機構に関する研究及びその応用技術開発

[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*

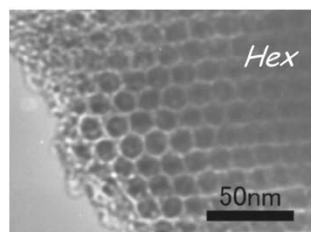
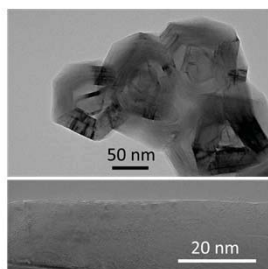


: *layering* adsorption mechanism



: *clustering* adsorption mechanism

- Non-porous graphite
- Highly ordered mesoporous carbon



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

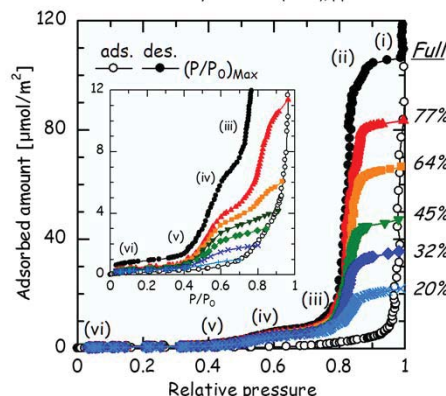
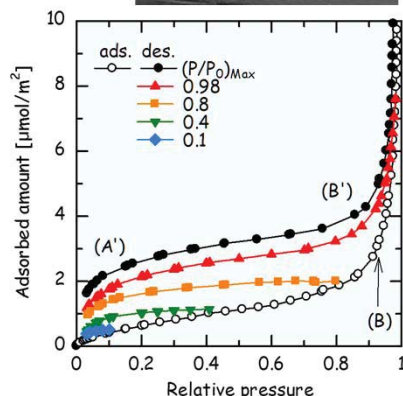


Fig. Water desorption scanning curves on (a) Carbpac F and (b) Hex at 273K [1].

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/>



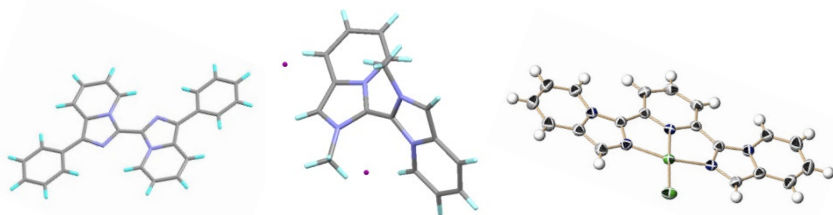


# 複素環化合物の合成と機能化

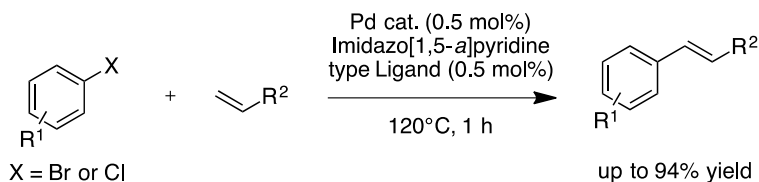
[キーワード: 複素環合成, 機能性分子] 准教授 八木下 史敏

Imidazo[1,5-a]pyridine

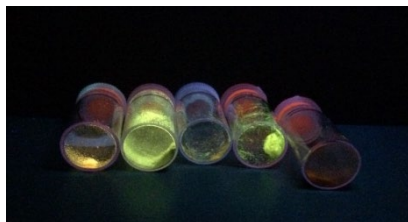
Dimeric structure



## <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位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

# 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]

准教授 吉田 健

<図表>

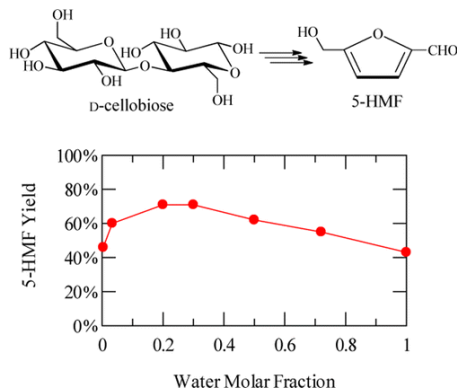


図1. DMSO/水混合溶媒中におけるセロビオースの分解反応と5-HMFの収率.

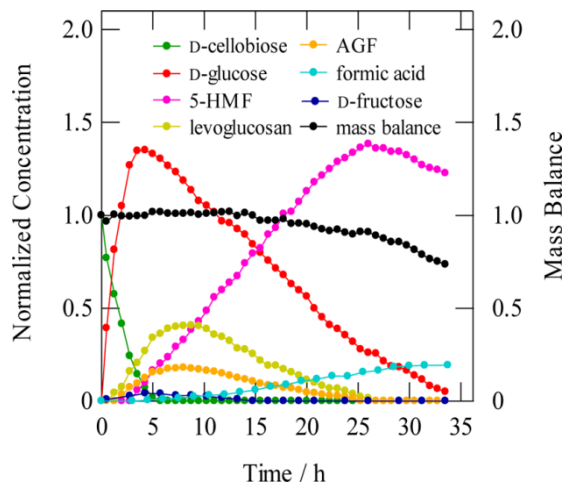


図2. その場観察 $^{13}\text{C}$  NMR法によって得られたセロビオース分解の反応の生成物および反応物の経時変化.

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 $^{13}\text{C}$  NMR法を用いる。 $^{13}\text{C}$ 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応答するので、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

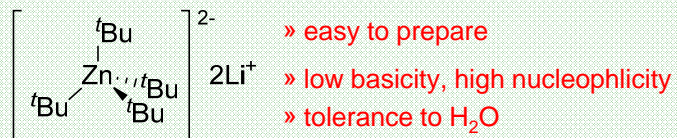
HP: <http://www.chem.tokushima-u.ac.jp/B2/>



# 亜鉛アート錯体を用いた 化学選択的エステル交換とポリマー合成

[キーワード: 高機能材料, 生分解性ポリマー] 講師 押村 美幸

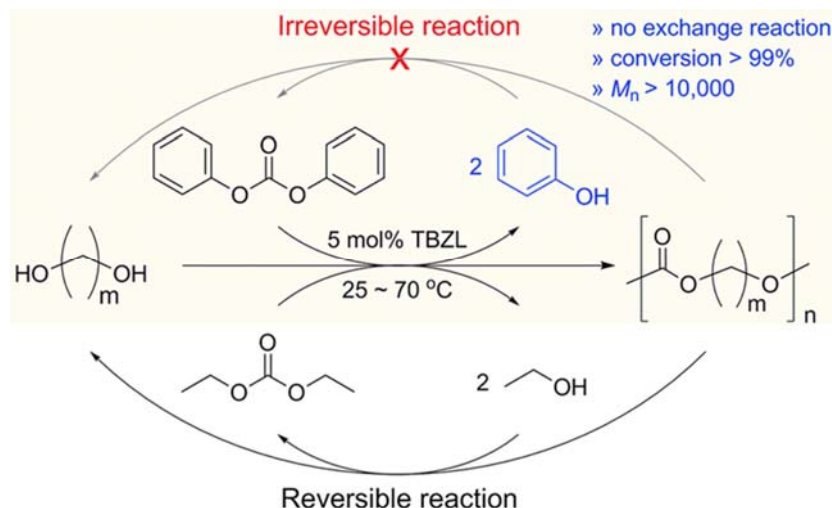
dilithium tetra-*tert*-butylzincate (TBZL)



## ① 温和な条件下でのエステル交換反応



## ② 不可逆的重縮合による脂肪族ポリカーボネートの合成



内容:

生分解性・生体適合性を有するポリマーの合成を軸に、亜鉛アート錯体 Bu<sub>4</sub>ZnLi<sub>2</sub> (TBZL) を用いた研究を行っている。

### ① 温和な条件下でのエステル交換反応

“エステル交換反応”は、有用なエステルを得るのに効果的な手法であるが、酸触媒または塩基触媒や、過酷な反応条件が求められる。TBZL を触媒に用いてカルボン酸エステルとアルコールとのエステル交換反応を試みたところ、低温条件下、短時間で反応が進行することを見出した。アルコールより求核性の高いアミン、または水存在下においても、カルボン酸エステルとアルコールとのエステル交換反応が優先的に進行し、用いた TBZL の高い化学選択性が示された。

### ② 不可逆的重縮合による脂肪族ポリカーボネートの合成

TBZL を触媒に用いて炭酸ジフェニルとジオールとの重縮合を行い、ポリカーボネートの合成に成功した。副生するフェノールは逆反応を起こさないの、除去のために高真空条件や高温条件にする必要がない。そのため、常圧下で不可逆的に重合が進行し、従来よりも温和な条件下で数平均分子量1万以上の脂肪族ポリエステルが合成可能である。

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/>



# 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]

講師 倉科 昌

## I. 層状金属水酸化物のナノシート化

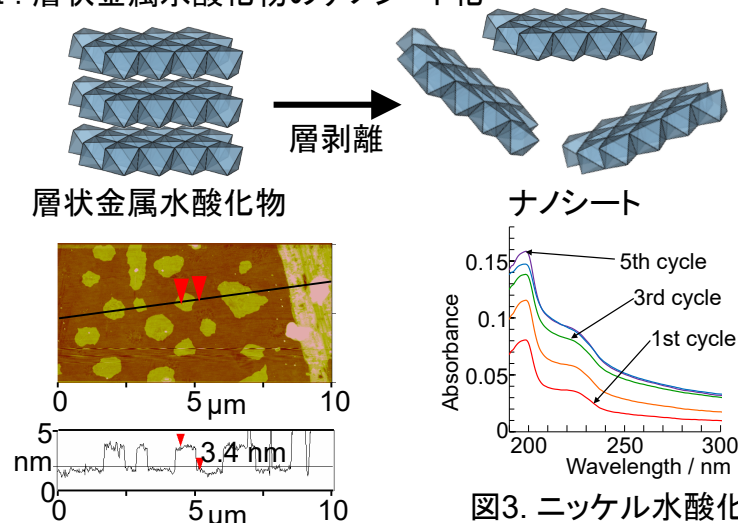
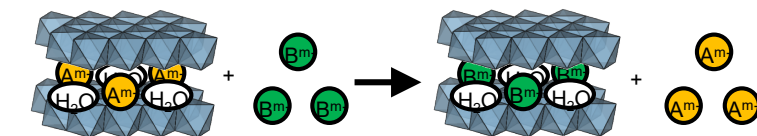


図1. コバルト水酸化物ナノシートの原子間力顕微鏡(AFM) 像

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



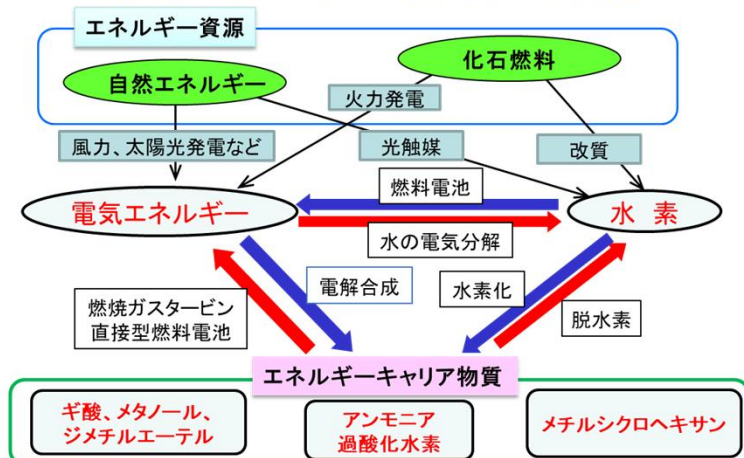


Faculty of  
Science and  
Technology  
Tokushima University

# 水素エネルギーキャリアの合成と利用のための 固体触媒材料の開発

【キーワード: 固体触媒, 水素キャリア】 講師 霜田直宏

## 水素エネルギーキャリアの利用

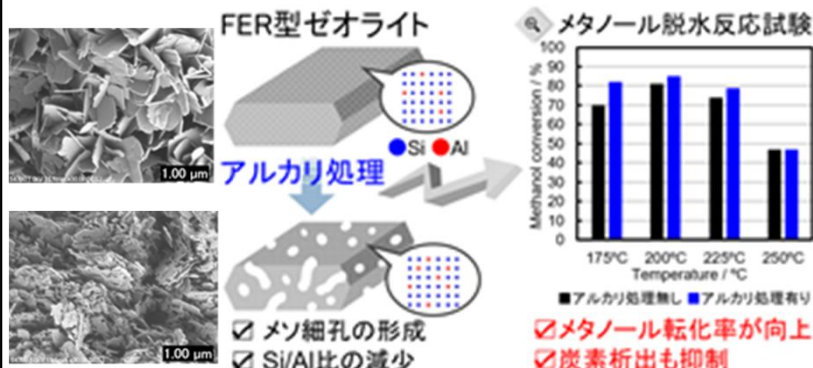


- ・ 自然エネルギーは発電量が不安定
- ・ 水素はクリーンなエネルギーであり、余剰電力を用いて水から合成可能
- ・ 水素は可搬、貯蔵性に問題

⇒ 水素エネルギーキャリア物質の利用が検討

## 研究例

ゼオライトを用いたメタノールからのジメチルエーテル合成



内容:

## 水素エネルギー社会実現に向けて

限りある化石燃料資源を効率的にエネルギーとして利用するためには、燃料電池発電システムを軸とした水素エネルギー社会の構築が重要です。また、風力や太陽光などの自然エネルギーから作り出される電気エネルギーは輸送や貯蔵が非効率的であるため、電力の需要と供給ピークが一致しないことが問題となります。そのような中、近年ではエネルギー貯蔵媒体として水素エネルギーに注目が集まっています。しかし、水素単体ではその性質上、貯蔵性・運搬性が悪く取り扱いにくい物質です。そのため、水素を容易に出し入れすることのできる別の化学物質、水素エネルギーキャリアに変換して取り扱うことが望まれています。

## 固体触媒材料の開発

本研究において我々は、水素エネルギーキャリア物質の候補物質であるアンモニアやメタン、メタノール、ジメチルエーテルなどに着目し、それらを合成する反応およびそれらから水素を取り出す反応を効率よく進行させるための固体触媒材料(担持金属触媒、ゼオライト触媒)の開発を行っています。

分野: プロセス・化学工学

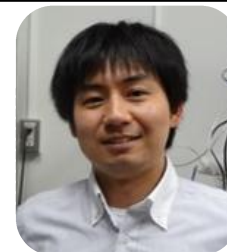
専門: 触媒・資源化学プロセス

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

Tel. 088-656-7430

Fax: 088-656-7432

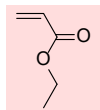
HP: <http://www.chem.tokushima-u.ac.jp/C3/>



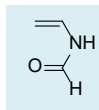
# モノマー構造, 重合機構に着目した 高強度ハイドロゲルの開発

キーワード [ハイドロゲル:ラジカル重合:重付加] 助教 川谷 諒

①



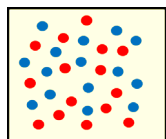
疎水性



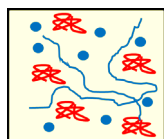
親水性

重合 (速)  
疎水性相互作用

重合 (遅)  
水素結合性



反応前



重合前期



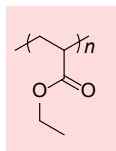
重合後期

両モノマーが  
均一分散

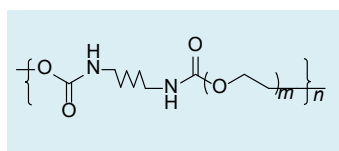
疎水部が  
先行して形成

親水部が  
遅れて形成

②



疎水性



親水性

ラジカル重合

重付加

(速い反応)

(遅い反応)

疎水性相互作用

水素結合

内容:

## 高強度ハイドロゲルの開発

人工筋肉やアクチュエーターへの応用を念頭に, 高強度ハイドロゲルの開発が望まれている. ゲル中に分子間相互作用を導入すると, 力学負荷が印加された際に分子間相互作用が優先的に開裂し, 力学エネルギーを消費できる. つまり, ゲル中への分子間相互作用の導入が鍵となる. ゲル中に効率的に分子間相互作用を導入した高強度ハイドロゲルを, 2種類の方法で得ることに成功した.

### ①重合反応性の違いを利用(ラジカル重合のみ)

ラジカル重合で重合するが, 極性と重合速度の大きくことなる2種のモノマーを同時に重合させ, ハイドロゲルを調製すると, 分子の絡み合いが促進され, 高伸張 & 高靱性のハイドロゲルが得られた

### ②2種類の重合機構を組み合わせて利用

ラジカル重合性のモノマーと, 重付加で重合するモノマーとの組み合わせを同時に重合させ, ハイドロゲルを調製すると, より高強度なハイドロゲルが得られた.

私は上記例のようにモノマー構造や, 重合の反応機構に着目し, 機能性材料の開発を目的に研究を行っている.

分野: 高分子化学

専門: 高分子合成

E-mail: kawatani.ryo@tokushima-u.ac.jp

Tel.: 088-656-7401

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



# 有機分子を基盤とした光機能性材料の創製

[キーワード: 光化学, 一重項分裂, 量子マテリアル]

助教 中村俊太

## <図表>

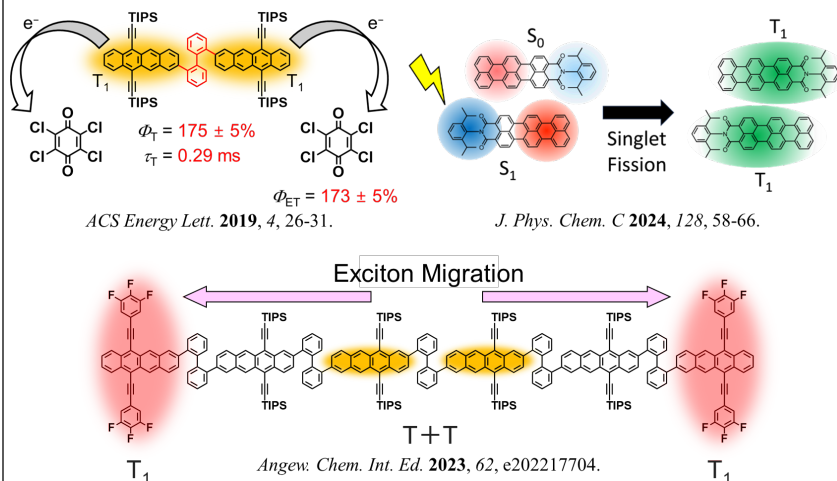
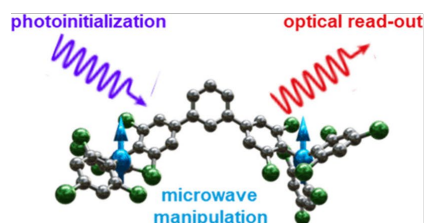


Fig. 1 Examples of SF materials.



J. Am. Chem. Soc. 2024, 146, 27935-27945.

Fig. 2 Examples of stable organic radicals for quantum materials.

## 内容:

### 1, 有機太陽電池の変換効率向上を指向した材料の創製

一光子吸収から二励起子を生じ得る光物理過程である一重項分裂 (SF) は、有機太陽電池の変換効率を飛躍的に向上させることができることから近年盛んに研究されている。しかしながら、SF経路で生成した励起子を量論的に活用し、高変換効率な有機太陽電池を開発した例は未だ皆無である。以上の状況を打破するため、本研究ではSFを介して電荷分離状態を量論的に生成し、分子集合体内において励起子を自由自在に制御できるような材料の創製に取り組んでいく (Fig. 1)。

### 2, 有機分子を基盤とした量子マテリアルの創製

量子マテリアルは量子もつれ状態などの量子論特有な状態を活用した材料の総称である。有機分子材料の励起状態およびスピン状態を精密に制御することで量子コンピューティングや量子センシングなどの機能を発現することができる。本研究では、有機安定ラジカル材料やSF材料を組み合わせることで量子状態 (とりわけ励起状態におけるスピン状態) を精密に制御できる材料の創製に取り組んでいく (Fig. 2)。

分野: 化学

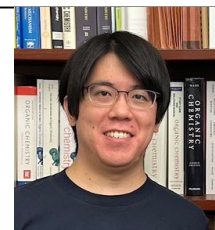
専門: 有機光化学

E-mail: nakamura.shunta@tokushima-u.ac.jp

Tel. 088-615-0062

Fax:

HP : <https://www.chem.tokushima-u.ac.jp/A3/>

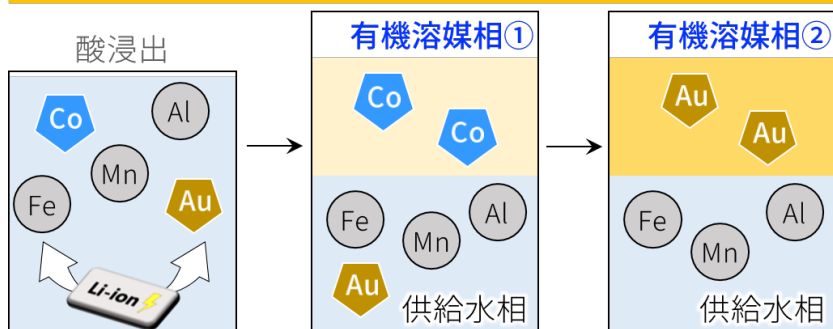


# 深共晶溶媒を用いた環境に優しいレアメタル抽出技術の開発

[キーワード: 深共晶溶媒, 製錬・リサイクル]

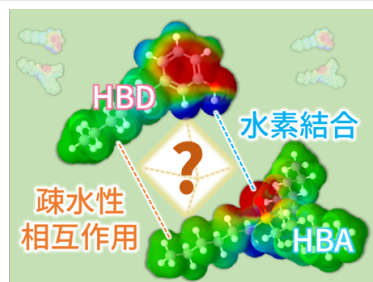
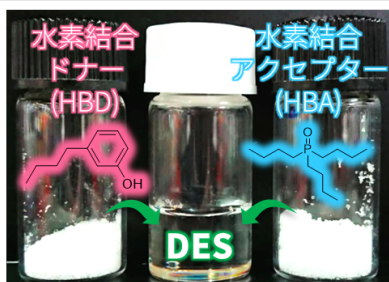
助教 花田隆文

## A) 既往のリサイクル法：溶媒抽出プロセス



✓ 迅速・高純度 ✗ 有機溶媒の環境負荷

## B) 環境調和型の代替溶媒：疎水性深共晶溶媒 (DES)



✓ 低揮発・簡便な調製

特異な分離場を形成？

▶ 環境調和型レアメタル抽出システムに応用！

内容：

レアメタル分離技術のひとつである溶媒抽出法は、迅速かつ高純度に目的金属を分離回収できる実用プロセスである。しかしながら、レアメタルを溶かし出す浸出・抽出工程での**無機酸、有機溶媒の使用による環境汚染が懸念**されている。

近年、無機酸や有機溶媒の代替溶媒として**深共晶溶媒 (DES)**が注目されている。DESとは、水素結合のドナー、およびアクセプター化合物を混ぜるだけで液体となる混合物であり、2003年に初めて報告された21世紀の新溶媒である。(Abbott *et al.*, Chem. Commun.) DESは**低揮発性・低毒性**などの特徴から環境に優しい溶媒として知られている。一方で、既往のDESはそのほとんどが親水性であり、溶媒抽出などの分離技術への適用は困難である。

そこで本研究は、レアメタルの溶媒抽出プロセスへの応用を指向して、**水と不混和の“疎水性”DESに着目**している。さらに、DESを構成する水素結合ドナー・アクセプター化合物の間に生じる特異な分子間相互作用を利用することで、高度なレアメタル分離場の創製を目指している。

分野: 化学工学

専門: 分離工学(抽出)

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

Tel. 088-615-8604

Fax: 088-655-7025

HP: <https://www.chem.tokushima-u.ac.jp/C4/>

