

平成 21 年度研究助成成果報告要約

1	金属-有機材料のミリングと熱処理を組み合わせた多孔質金属材料の新規作製法開発	京都大学 エネルギー科学研究科 エネルギー社会・環境科学専攻	助教	山末 英嗣
---	--	--------------------------------------	----	-------

要約

本研究では Mg, Al, Ti, Fe, Ni および Cu とセルロースにメカニカルミリングを施し、熱分解挙動を調査した。

ミリングの結果, Al, および Ti とセルロース混合試料から水素やアルカンの生成が確認された。これらの系では他の系と比べ, ミリングにおいて BET 比表面積が増加し, 12h 以上のミリングにより 4m²/g 以上となった。Ti-セルロースに 24 h 以上のミリングを施した場合, TiC 単相の粉末が得られた。

ミリング後に熱処理を施すと, BET 比表面積は Al-セルロースの場合に最も効果的に増大し, 最大で 102m²/g (18h ミリング後 500°C 熱処理) であった。Al-セルロース, Fe-セルロース, Ni-セルロース, セルロース単体を熱処理した試料はいずれも直径 4nm の細孔を有した。本研究の成果により元に高い比表面積を有する材料開発のための基礎的知見が得られたといえる。

2	メカノフルオロクロミック色素の創製と書き込み・消去型発光表示デバイスの開発	広島大学大学院 工学研究科 物質化学システム専攻	助教	大山 陽介
---	---------------------------------------	--------------------------------	----	-------

要約

本研究では、メカノフルオロクロミズム(MFC)の発現に及ぼす色素構造の影響を明らかにすることを目的として、置換基(R¹)を変化させたカルバゾオキサゾール系蛍光性色素 **1a-5a** を合成し、磨り潰し前後と加熱後の固体励起・蛍光スペクトル、蛍光量子収率・蛍光寿命測定、示差熱量分析(DSC)、粉末X線解析、固体密度測定、および分子軌道計算(AM1/INDO/S)を行った。得られた実験結果と Kasha 理論に基づいて、色素 **1a-5a** の MFC 特性は、結晶構造とアモルファス状態間での双極子および遷移モーメント間相互作用や分子間π-π相互作用の可逆的な変化に起因おり、MFC 特性の発現には大きな双極子モーメントが発生するような Donor-π-Acceptor 型の色素構造が必要であることを明らかにした。本研究により、メカノフルオロクロミック色素開発の分子設計指針を示すことができた。

3	規則性配列した均一ナノ細孔を有する炭素分離膜の開発	関西大学 環境都市工学部 エネルギー・環境工学科	助教	田中 俊輔
---	---------------------------	--------------------------------	----	-------

要約

フェノール樹脂と熱分解性高分子との有機—有機相互作用を利用して規則性ナノ構造ポリマーを調製し、それを炭化することによってメソポーラスカーボンを調製した。陽極酸化アルミナ基材および非対称構造アルミナ支持体を用いてメソポーラスカーボン膜の製膜を行った。スピン塗布法、吸引ろ過法による支持体上への塗布あるいはアルミナ細孔内へのカーボン前駆体導入を行い、アルミナ/メソポーラスカーボンのコンビジット膜を調製した。得られた膜のメソ構造は、同前駆溶液から調整される粒子状生成物と同様の周期性を有しており、フェノール樹脂モノマー/熱分解性高分子のモル比で構造制御が可能であった。メソポーラスカーボン膜は、規則的に配列した均一な細孔構造を有し、グラフェンの高い化学的安定性を有することから高分子膜やゼオライト、シリカ膜では使用困難な過酷な分離系の展開が期待できる。

4	立体規則性ブロック間のステレオコンプレックス形成を物理架橋とする新規アクリレート系熱可塑性エラストマーの創製	大阪大学大学院 基礎工学研究科	助教	北浦 健大
---	--	--------------------	----	-------

要約

ポリメタクリル酸メチル(PMMA)、ポリアクリル酸ブチル(PnBA)をブロックとするアクリレート系熱可塑性エラストマーは、透明性、対候性に優れた材料として注目されている。著者らは、立体規則性の PMMA であるイソタクチック PMMA(*it*-PMMA)およびシンジオタクチック PMMA(*st*-PMMA)が相補的相互作用によりステレオコンプレックスと呼ばれる高分子錯体を形成することに着目し、アクリレート系熱可塑性エラストマーを構成する PMMA ブロックの立体規則性制御によってコンプレックス形成能を付与することを試みた。

立体特異性リビング重合とその立体特異性変換ならびにモノマー選択的共重合を組み合わせることにより、*it*-PMMA-*block*-PnBA-*block*-*st*-PMMA の合成に成功した。この試料は室温で透明で弾性を示し、熱処理によるステレオコンプレックス解離と再形成が観測された。

5	生体活性化学種を付与した有機-無機ハイブリッド複合体の創製	岡山大学大学院 自然科学研究科	助教	城崎 由紀
---	-------------------------------	--------------------	----	-------

要約

病気や怪我等で自己治癒が不可能な骨欠損が生じた場合、患者本人の腸骨などの一部を採取して移植する「自家骨移植」が行われている。しかし、自家骨移植では採取できる骨の大きさに限界があり、健康な部分にメスを入れたため患者の肉体的な負担が非常に大きい。そのため、自家骨に代わる生体吸収性の骨欠損部充填用材料が多種開発されている。著者らは、新規ヒドロゲルを用いた骨充填用セラミックス粒子注入システムの構築を目的として研究を進めている。注入型システムは低侵襲で、術中の患者の負担を最低限に留めることが期待される。本研究では、キトサンとエポキシ基を有する γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン (GPTMS) を分子レベルで複合化させ、骨充填用セラミックス粒子包括材として応用可能なヒドロゲルを作製した。

6	立体規則性ポリビニルアミンの合成	大阪大学 臨床医工学融合研究教育センター	特任講師	網代 広治
---	------------------	-------------------------	------	-------

要約

立体規則性ポリビニルアミンの合成と機能性付与を目指して、*N*-ビニルホルムアミド (NVF) の *N*-位に 4-メトキシフェニルメチル基、(*S*)-(+)-2-メチルブチル基を導入した新規 NVF 誘導体(3 および 4)を合成するという手法を選択した。置換基のわずかな嵩高さの違いが異なるラジカル重合反応性を示したが、いずれも 60°C および 0°C の条件でヘキサン不溶のポリマーを与えた。ここで、0°C から得られたポリ(4)は、60°C から得られたものと比べ、¹H NMR および ¹³C NMR スペクトルがよりシャープなパターンを示し、さらに円二色性による分析では、200nm 付近に正のコットン効果がより強い強度を示したことから、規則性の高いポリマーが得られることが明らかとなった。従って、ポリビニルアミン前駆体である NVF の *N*-位に嵩高い置換基を導入するという本手法が、高分子主鎖の規則性に効果を与えることが示された。

7	歪みを持つフェニレンアセチレン化合物の革新的合成法と機能化	京都大学 工学研究科 物質エネルギー化学専攻	助教	三木 康嗣
---	-------------------------------	------------------------------	----	-------

要約

パラフェニレンアセチレンで構成された歪みを持つパイ共役系大環状分子は材料化学や超分子化学の観点から興味深い化合物として研究されている。しかしながらそのベンゼン環およびアセチレン部位の歪んだ構造ゆえ、単純なクロスカップリング反応により合成することは困難である。本研究では、スズ試薬を用いる還元的芳香環形成反応を用いてパイ共役系大環状分子の合成を検討した。メトキシ基を含む前駆体大環状分子から還元的芳香環形成反応を利用することで、2,6-ジエチニルピリジンを含む歪みを持つ大環状分子を効率よく構築した。また、合成した大環状分子は良好な絶対量子収率を有する発光材料として活用可能であることが分かった。本分子は中空の骨格であることから様々な分子の包接や窒素原子を基軸とした有機金属錯体の形成など幅広い活用が期待される。

8	規則度を制御したカルコパイライト型半導体 ZnSnP ₂ の作製	京都大学大学院 工学研究科 材料工学専攻	助教	野瀬嘉太郎
---	---	----------------------------	----	-------

要約

本研究では、カルコパイライト構造をとる化合物半導体である ZnSnP₂ を作製するために、Zn-Sn-P 系状態図を作成してカルコパイライト相の存在領域を明らかにし、結晶作製方法について検討を行うとともに、原子配列の乱れの指標である規則度の評価を試みた。500, 600, 700°Cにおける Zn-Sn-P 三元系等温断面図を作成し、その結果から Sn-ZnSnP₂ 擬二元系状態図を推定したところ、広い温度範囲で液相と ZnSnP₂ との二相領域を確認した。これを利用してフラックス法により ZnSnP₂ バルク結晶の作製を試みたところ、数 mm の結晶が得られた。次に、X線回折により規則度の評価を試みた。その結果、温度の上昇とともに規則度の低下が見られた。これは、温度が上がるにつれ原子配列が乱れていることを示唆している。以上のことから、ZnSnP₂ のバルク結晶作製と規則度の評価に関して基礎的知見が得られた。

9	鉄触媒を用いた機能性有機材料の環境調和型合成法の開発	広島大学大学院 工学研究院 応用化学専攻	助教	米山 公啓
---	----------------------------	----------------------------	----	-------

要約

炭素-炭素不飽和結合が連結した π 共役系化合物は、高い電子輸送能力を示すため、現在及び将来の有機エレクトロニクス分野で、間違いなく主役になる機能性材料である。さらに、近年の環境調和的思想から、これらの製造法は環境に優しい手法を用いることが待望されている。本助成研究では、近年使用用途が大幅に拡大している π 共役系化合物であるジヒドロキノリンやクマリン、フェナントレン等の多環式芳香族化合物を鉄触媒により合成する、環境調和的な合成法の開発に従事した。すなわち、鉄触媒を活用したアルキニルアレーンの分子内ヒドロアリール化反応において、反応溶媒や反応温度、鉄触媒の種類を調査した。この結果、様々な官能基を有する反応基質のヒドロアリール化反応が実現可能し、これまで合成困難であった多様な多環式芳香族化合物が効率的に形成する手法を開発した。特に、様々な反応基質が使用できることが、本反応の特質すべき反応性である。

10	金属酸化物半導体ゾルを反応場とした超分子色素集合体制御と有機・無機ハイブリッド太陽電池材料への応用	山口大学大学院 理工学研究科 環境共生系学域	助教	安達 健太
----	---	------------------------------	----	-------

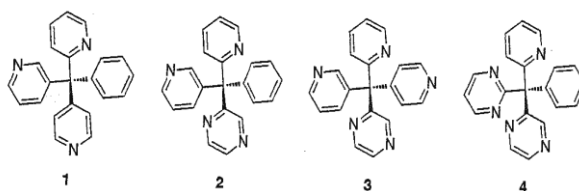
要約

タングステン(VI)酸化物(WO_3)ナノコロイド水溶液中における4つのフェノチアジン(PN)色素の単量体-会合体平衡は、紫外・可視(UV-Vis)分光測定によって調査された。 WO_3 ナノコロイド溶液へのPN色素の添加は、負電荷を帯びた WO_3 ナノコロイド表面へカチオン性PN色素の静電的吸着、その後ナノコロイド表面における会合体形成に起因するUV-Vis吸収スペクトルの変化を引き起こした。スペクトルデータの詳細分析の結果、PN色素は、 WO_3 ナノコロイド表面にてHタイプ(face-to-face)の三量体を形成していることが明らかとなり、また WO_3 ナノコロイド表面の上で、吸着、そして、会合挙動の上でPN色素の分子構造の効果に対する定量的な情報を提供した。さらに、PN色素会合の*in-situ*UV-Vis分光測定は、 WO_3 ナノコロイド表面におけるPN色素の会合が2ステップ・3ステージ(単量体→二量体→三量体)で進行することを明らかにした。

11	キラルなテトラアリアルメタン類の合成と光学的性質およびそれらの機能の開発	大阪大学大学院 理学研究科	助教	松本 幸三
----	--------------------------------------	------------------	----	-------

要約

最近申請者が合成したキラル分子 1 に機能性を付与する事を目的に、キレート効果により金属イオン類と強い相互作用を示すと期待されるキラル分子 2-4 を分子設計した。キラル分子 2-4 はハロアリアル類のトリアリアルメチルアニオンによる芳香族求核置換反応を鍵反応に用いる事により合成される。これらのキラル分子は全てキラル HPLC により光学分割でき、得られた二つのフラクションはお互いにミラーイメージを与える。キラル分子 1 は金属イオンに対しての相互作用が弱く、CD スペクトルは金属イオンを添加しても変化しないが、キラル分子 2,3 は Cu^{2+} イオンを加える事により、その CD スペクトルが大きく変化する。さらに、金属イオン類に対して三座配位子として作用すると期待される 4 は 2,3 よりも金属イオン類と強い相互作用を示し、 Fe^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} により CD スペクトルが大きく変化する。



12	海洋接着性ペプチド複合体の合成と生体材料界面修飾分子としての応用	国立循環器病センター 研究所 先進医工学センター 生体工学部	流動研究員	柿木佐知朗
----	----------------------------------	---	-------	-------

要約

生体材料は、医療用デバイスの基材として近代医療を支えている。特に生体内分解吸収性高分子材料は、一時的に細胞外マトリックス(ECM)としての機能を担う足場材料(スキャホールド)として幅広く研究されている。特にポリ乳酸(PLA)は、その優れた生体内分解吸収性と力学的強度・加工性を兼備していることから多用されているが、細胞・組織との親和性は乏しく、その生理的機能化が熱望されている。本研究では、イガイ類などの海洋生物が接着する際に放出するタンパク質の活性部位(海洋接着性ペプチド)と神経突起伸長活性を有するラミニン由来配列(AG73)との複合ペプチドの合成を試み、その PLA スキャホールド界面修飾分子としての有用性を検証した。その結果、目的とするペプチドの合成法確立には至らなかったものの、AG73 の高い神経突起伸長活性を改めて明らかにし、本研究の方法論が臨床的価値を有していることを示すことができた。

13	ナノ凹凸構造を有する高透過率光拡散素子の作製とLED 拡散照明光源への応用	三重大学大学院 工学研究科 電気電子工学専攻	助教	元垣内敦司
----	---------------------------------------	------------------------------	----	-------

要約

本研究では、LED 照明用高透過率光拡散素子を実現することを目的として、光拡散と光取り出しに必要な凹凸形状と光の透過及び拡散の関係を明らかにするために、PET フィルム上にサブ波長表面構造を有する短焦点距離（100 μm オーダー）のバイナリ型回折レンズの設計と作製を行い、レンズ構造と回折光強度の関係について検討した。

まず、短焦点距離の回折レンズ構造の焦点距離を求めることを目的として、4 レベルに相当するバイナリ型回折レンズ構造を電子線描画により作製した。回折レンズ構造のシミュレーション解析から約 140 μm の位置で光が集光していることを確認した。光強度分布の測定から焦点距離を求めたところ、約 160 μm で、ほぼ設計通りの回折レンズが作製できていることを確認した。

また、近似レベルを変化させ光強度測定を行った。その結果、回折光強度は 2 レベルでは -1 次回折光が含まれているために回折光の強度が最大となった。

14	担持金属触媒の原始レベルでの構造制御を指向した多核金属アミド錯体の創製	大阪府立大学大学院 理学系研究科	講師	竹本 真
----	-------------------------------------	---------------------	----	------

要約

単純な構造をもつパラジウムおよび白金のアンミン錯体を出発原料として、アミド架橋多核金属錯体を高選択的に合成する方法を開発した。錯体の対アニオンにテトラキスペンタフルオロフェニルボレートを導入することで、アンミン錯体を有機溶媒に可溶化させ、強塩基の利用による脱プロトン化の当量制御を可能にした。これを基盤として、パラジウムアンミン錯体の段階的な脱プロトン化と 2 量化反応を行い、アミド架橋 2 核および 4 核パラジウム錯体の合成と構造決定に成功した。また、白金アンミン錯体から調製したジアミド錯体をメタロリガンドとしてルイス酸性の金属中心に配位させる方法も開発し、これにより PtPd、Pt₂Pd、および Pt₂Ni の組成をもつ一連の異種金属アミド錯体が高選択的に得られることも明らかにした。本方法には高い一般性が期待される。今後、他の金属への適用および本研究で得た錯体のさらなる多核化反応を検討する予定である。