

化学科 反応物性化学グループ

【教員・研究分野】

教授	金森 寛	Kan Kanamori	錯体化学, 生物無機化学
教授	柘植 清志	Kiyoshi Tsuge	錯体化学
教授	野崎 浩一	Koichi Nozaki	光物理化学, 光化学, 計算機化学
准教授	大澤 力	Tsutomu Osawa	物理化学, 触媒化学
准教授	鈴木 炎	Honoh Suzuki	溶液化学
講師	岩村 宗高	Munetaka Iwamura	錯体化学, 分子分光化学, 光化学
助教	リー イイイン サンディ	Lee I-Yin Sandy	レーザー化学
准教授 (テニュアトラック教員)			
	大津 英揮	Hideki Ohtsu	錯体化学, エネルギー変換化学

【研究概要】

物理化学, 触媒化学

不均一系触媒, 特に光学活性物質を合成するための立体区別触媒, 低級炭化水素を工業的に有用な物質に変換するための触媒について, 触媒作用発現機構の解明, 高活性・高選択性を有する触媒の開発を物理化学的手法を用いて行っている. 立体区別触媒については, 酒石酸修飾ニッケル触媒のバルクの構造, 触媒表面構造および表面吸着種の立体選択性に与える影響の解析をもとに, β -ケトエステル類・アルカノン類の水素化で 80-90%以上の立体選択性を与える触媒を見いだしている. また, 重水素交換反応を利用した表面吸着種とニッケル表面構造との関連についての研究を行っている. 一方, メタンの二酸化炭素リフォーミング反応, メタンの脱水素縮合反応について, 触媒の構造と活性発現機構との関係を基礎的な面から研究している.

レーザー化学

レーザーパルスとナノ粒子表面の相互作用を, マルチチャンネルナノ秒時間分解ポンプ・プローブ分光装置を用いて研究している. 特に, 表面増感に適した種々のサイズの銀ナノ粒子を調製し, YAG レーザー SHG (532nm) 励起光による電子移動反応に対する増感効果の測定を行っている. また, 酸化チタンナノ粒子による有機化合物の光分解反応に着目し, ナノ粒子表面と光との相互作用について, レーザーパルスと水銀ランプなどの連続光を用いた場合の反応性の相違から研究を進めている.

光化学, 光物理化学, 計算機化学

有機化合物や金属錯体などの光物理化学を研究している. パルスレーザー光を分子に照射して, 吸収や発光スペクトルの時間変化を観測し, 光励起状態の電子状態や光電荷分離過程の速度論的解析を行っている. また, 発光性分子の発光量子収率, 高分解発光スペクトルなどの光物性の測定を行い, 高精度量子化学計算に基づくシミュレーションと合わせて, 発光機構や発光状態の分子構造などの研究を行っている.

分子分光学, 錯体化学

光エネルギー変換を目指す上で重要な金属錯体をはじめとする光機能分子の励起状態ダイナミクスを, レーザー分光法を用いて研究している. 凝縮系における励起分子の緩和ダイナミクスの超高速過程, 発光性錯体の円二色性発光過程, これらの環境による変化に興味を持っている.

生物無機化学, 錯体化学

海産動物のホヤが, 海水中の 5 価バナジウムを空気に対してさえ不安定な 3 価にまで還元し, 血球細胞中に高濃度に濃縮していることは, 古くから知られている現象である. しかし, ホヤによるバナジウムの濃縮・還元機構や, 血球細胞内バナジウムの生理・生化学的役割は, 未だに解明されていない. 我々は, この魅力ある, かつ, チャレンジなテーマに対して, 生物学者と協同して, 学際的なアプローチを試み, 多くの成果を上げている. 一方, ペルオキシドが 5 価バナジウムに配位した錯体であるペルオキシバナジウム錯体も, 近年, 注目を集めている物質である. すなわち, 海産の紅藻や褐藻が含有する酵素, ハロペルオキシダーゼの活性中間体はペルオキシバナジウム錯体であることが明らかにされ, この酵素の反応機構の解明や, 酵素機能を有するモデル錯体の開発が活発に行われている. 我々は, 新規なペルオキシバナジウム錯体を合成し, その構造と性質について詳細に研究し, 酵素機能に欠かせない因子の探索を進めている. さらに興味深いことに, ペルオキシバナジウム錯体の中には, インスリン様作用を示すものがあり, その機能解明を目指した基礎的研究も進めている.

溶液化学

溶液中における金属錯体や微量金属イオン、リポソーム系の平衡と反応速度論を、熱力学的並びに赤外パルスレーザーによる温度ジャンプ法によって研究している。近赤外レーザー光は生体物質の妨害が比較的少ないことから、医療や薬学への応用が期待されている。近赤外色素を「分子サイズのヒーター」として用い、赤外レーザーパルスを照射することによって、巨大な温度ジャンプを発生させることができる。分子レベルの選択的・局所的加熱を利用して、色素を膜上に埋め込んだリポソーム(脂質マイクロカプセル)を赤外レーザー照射によって開裂させることに成功した。将来ドラッグデリバリーや光線力学療法など、制癌医療への幅広い応用が期待できる。また、ナノメートル領域におけるエネルギーの局所集中という観点から、金属被覆ナノ粒子(ナノシェル)や超音波発光にも着目し、イメージングインテンシファイアと顕微鏡を用いた時間分解ブレークダウン観測を行っている。

錯体化学

金属錯体は、金属中心と配位子を組み合わせた化合物であり、構成要素の選択により多様な機能、構造を有する化合物の合成が可能である。現在我々は、錯体の持つ性質のうち発光性に注目し、新規の発光性錯体の開拓を行っている。銅(II)および銀(I)イオンを用いて可視域に強い発光帯を持つ錯体を合成し、合成的な見地から発光性錯体の設計指針についての検討を行っている。また、外部刺激に応答する多核錯体に関する研究も並行して行い、錯体配位子を利用した合理的な多核錯体構築法についても研究を進めている。

錯体化学, エネルギー変換化学

自然界の資源再生型エネルギー変換反応を志向した機能性金属錯体に関する研究を行っている。具体的には、二酸化炭素・酸素・窒素などの小分子新奇活性化法を開発するため、有機配位子や金属錯体の設計・合成を行い、様々な化学特性や反応機構の解明を行っている。

【学術論文】

1. Simplified Preparation of Chirally Modified Nickel Catalyst for Enantioselective Hydrogenation: A Step Forward to Industrial Use,
Osawa, T., Lee, I-Y. S., Ikeda, T., Kitamura, T., Inoue, Y., and Borovkov, V.,
Applied Catalysis A: General, **445-446**, 269-273 (2012).
2. Mie Scattering Field inside and near a Coated Sphere: Computation and Biomedical Applications,
Suzuki, H. and Lee, I-Y. S.
J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, in press.
3. Chiral Sensing Using an Achiral Europium(III) Complex by Induced Circularly Polarized Luminescence,
Iwamura, M., Kimura, Y., Miyamoto, R. and Nozaki, K.,
Inorganic Chemistry, **51**, 4094-4098 (2012).
4. Enhanced Light-Harvesting Capability of Panchromatic Ru(II) Sensitizer Based on π -Extended Terpyridine with 4-Methylstyryl Group for Dye-Sensitized Solar Cells,
Numata, Y., Singh, S. P., Islam, A., Iwamura, M., Imai, A., Nozaki, K. and Han, L.,
Advanced Functional Materials, DOI:10.1002/adfm.201202504 (2012).
5. Real-time Observation of Tight Au-Au Bond Formation and Relevant Coherent Motion upon Photoexcitation of $[\text{Au}(\text{CN})_2]$ Oligomers,
Iwamura, M., Nozaki, K., Takeuchi, S. and Tahara, T.,
Journal of the American Chemical Society, **135**, 538-541 (2013).
6. Regulation of the physiological effects of peroxidovanadium(V) complexes by the electronic nature of ligands
Sugiyama, H., Matsugo, S., Misu, H., Takamura, T., Kaneko, S., Kanatani, Y., Kaido, M., Mihara, C., Abeywardana, N., Sakai, A., et al
Journal of Inorganic Biochemistry, **121C**, 66-76 (2013).
7. Formation of diphosphate in the presence of vanadium(IV)-tpen complex
Sato, K., Tsuge, K., and Kanamori, K.

Chemistry Letters, **41**, 1608-1610 (2012).

8. A Vanadium-Based Chemical Oscillator: Identification of Chemical Species Responsible for the Redox Reaction and Construction of a Simplified Model
Kanamori, K., Kataoka, H., and Matsugo, S.
European Journal of Inorganic Chemistry, **2012**, 4570-4573, s4570/1-S4570/3 (2012).
9. Synthesis, structure, and physiological effects of peroxovanadium(V) complexes containing amino acid derivatives as ancillary ligands
Sugiyama, H., Matsugo, S., Konishi, T., Takamura, T., Kaneko, S., Kubo, Y., Sato, K., and Kanamori, K.
Chemistry Letters, **41**, 377-379 (2012).
10. Preparation, Structure, and Properties of Tetranuclear Vanadium(III) and (IV) Complexes Bridged by Diphenyl Phosphate or Phosphate
Sato, K., Ohnuki, T., Takahashi, H., Miyashita, Y., Nozaki, K., and Kanamori, K.
Inorganic Chemistry, **51**, 5026-5036 (2012).
11. Metal-Metal Interaction and Flexible Motion of Triple-decker Polypyridyl Platinum(II) and Palladium(II) Complexes,
Kajitani, Y., Tsuge, K., Sasaki, Y., and Kato, M.,
Chemistry, A European Journal, **18**, 11196-11200 (2012).
12. Synthesis and structure of a neutral Au^I₄Ni^{II}₂ hexanuclear complex containing D-penicillamate and 1,2-bis(diphenylphosphino)ethane,
Igashira-Kamiyama, A., Matsushita, N., Lee, R., Tsuge, K., and Konno, T.,
Bulletin of the Chemical Society of Japan, **85**, 706-708 (2012).
13. Halide-controlled construction and structural determination of a series of thiolato-bridged 16-nuclear copper(I) clusters from benzothiazoline,
Takino, Y., Yoshinari, N., Tsuge, K., Kawamoto, T., and Konno, T.,
Chemistry Letters, **41**, 334-336 (2012).
14. An Organic Hydride Transfer Reaction of a Ruthenium NAD Model Complex Leading to Carbon Dioxide Reduction,
Ohtsu, H. and Tanaka, K.,
Angewandte Chemie International Edition, **51**, 9792-9795 (2012).

【総説・解説】

1. Asymmetrically Modified Nickel Catalyst for the Enantio-differentiating Hydrogenation of Prochiral Ketones,
Osawa, T. and Borovkov, V.,
Recent Patent on Catalysis, **1**, 27-34 (2012).
2. 誘起円偏光発光を用いたキラルセンサーの新展開 新しいキラルセンシングと顕微分光への展開,
岩村宗高,
化学と工業, **2012年9月号**, 690-691 (2012).
3. ハロゲン架橋銅(I)複核錯体の発光性,
柘植清志,
光化学, **43**, 83-86 (2012).

【著書】

1. Laser-Induced Rupture of Infrared Dye-Doped Liposomes, in *Nanomaterials for Biomedicine* (Ed. by R. Nagarajan), ACS Publications, Chapter 8, pp 175-189 (2012),

Suzuki, H., Lee, I-Y. S., and Sakai, T.
ACS Publications.

2. Inorganic Chemistry of Vanadium. In: Vanadium Biochemical and Molecular Biological Approaches, Ed. by Hitoshi Michibata, Springer, Dordrecht (2012).
Kanamori, K. and Tsuge, K.

【表彰】

1. 第24回配位化合物の光化学討論会 最優秀ポスター賞
「ホスフィン系配位子を持つ二核および三核芳香族チオラト銅(I)錯体の合成と発光性」,
石山高徳, 柘植清志

化学科 合成有機化学グループ

【教員・研究分野】

教授	樋口 弘行	Hiroyuki Higuchi	合成有機化学, 構造有機化学, 物理有機化学
教授	平井 美朗	Yoshiro Hirai	有機合成化学, 有機反応
准教授	林 直人	Naoto Hayashi	固体有機化学, 合成有機化学, 構造有機化学
准教授	宮澤 眞宏	Masahiro Miyazawa	有機合成化学, 有機金属化学
講師	横山 初	Hajime Yokoyama	天然物化学, 有機合成化学
助教	吉野 惇郎	Junro Yoshino	有機典型元素化学, 合成有機化学, 構造有機化学

【研究概要】

構造有機化学, 物理有機化学, 合成有機化学

省エネ化・小型化・高速化, そして自然環境に負荷をもたらさないなど, クリーンかつグリーンケミストリーの認識に立ちながら, 特異な構造を有する分子を設計して合成し, それらの分子構造と光電子物性との関係を明らかにしている. 特に, 21世紀型社会生活の支援材料として要求される分子サイズの「機能性光電子素子」の開発を目指し, その設計及び構築のための構造要素を探索している. 中でも, 光電子刺激に対して高速, 高感度で応答するポルフィリン環, 電子の授受能に優れる機能性部位となるキノン環やフラローレン類, 機能効率を制御するジアルキルピチオフェン環の3成分をジアセチレン結合で連結してシステム化した各種誘導体について, 分子構造を精査し, それらの情報に基づいて, 分子中の特定部位に特定量のエネルギーや電子を能動輸送するナノサイズレベルの分子素子に関する基礎及び応用研究を行なっている.

有機合成化学

自然界には多くの不斉中心をその母核に有する生物活性化合物が数多く存在している. これらの天然物やそれらの誘導体の効率的な合成と機能解明を目的として, 立体選択的な反応開発と生物活性天然物合成への応用を行っている. 立体選択的な反応としては, 不斉塩基を用いる分子内不斉 Michael 反応やパラジウムを初めとする遷移金属を用いる炭素-炭素, 炭素-酸素結合生成反応を中心とした触媒反応の開発を行っており, 多くの有機合成化学者に有用な手法を提供している. またそれらの反応を機軸とするテルペン, 糖, アルカロイド, ステロイド, ポリプロピオネート, ポリ環状エーテルなどの生理活性天然物の合成を行っている.

【学術論文】

1. A programmable single-component diode based on an ambipolar organic field-effect transistor (OFET), Sugawara, T., Itoh, T., Suzuki, K., Higuchi, H., and Matsushita, M., *Pure and Applied Chemistry*, **84**, 979-989 (2012).
2. Synthesis and properties of 1,1'-bis[*p*-(*N,N*-dimethylaminophenyl)butadiynyl]ferrocene: a methodology for proton-mediated reversible conformation control of two function sites, Toyama, T., Komori, S., Yoshino, J., Hayashi, N., and Higuchi, H., *Tetrahedron Letters*, **54**, 66-71 (2013).
3. Synthesis of tris(4-amino-2,6-dimethylphenyl)borane and facile extension of its π -conjugated system by utilizing the reactivity of the amino groups, Yoshino, J., Nakamura, Y., Kunitomo, S., Hayashi, N., and Higuchi, H., *Tetrahedron Letters*, **54**, 2817-2820 (2013).
4. Synthesis and oxidizing ability of *p*-chloranil dimer, Hayashi, N., Nakagawa, H., Sugiyama, Y., Yoshino, J., and Higuchi, H., *Chemistry Letters*, **42**, 398-400 (2013).

-
5. Bent CNN bond of diazo compounds, $RR'(C=N^+=N^-)$, Akita, M., Takahashi, M., Kobayashi, K., Hayashi, N., and Tukada, H., *The Journal of Molecular Structure*, **1034**, 346-353 (2012).
 6. 2,2'-Diborylazobenzenes with double N-B coordination: control of fluorescent properties by substituents and redox reactions, Kano, N., Furuta, A., Kambe, T., Yoshino, J., Shibata, Y., Kawashima, T., Mizorogi, N., and Nagase, S., *European Journal of Inorganic Chemistry*, 1584-1587 (2012).