

## 化学科 反応物性化学グループ第1

## 【教員・研究分野】

准教授 大澤 力	Tsutomu Osawa	物理化学, 触媒化学
助 教 リー イイイン サンディ	Lee I-Yin Sandy	レーザー化学

## 【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な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,  $\beta$ -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

金属は可視波長領域にブロードな表面プラズモン共鳴帯を持つ. 表面プラズモン共鳴を利用した増感効果は, 表面増感ラマン散乱 (SERS) の他, SHG や蛍光, 光学 Kerr 効果などにおいても見出されている. 体積に対する表面積比の大きいナノ粒子では, バルクの金属に比較して, より効率的な表面相互作用が期待できる. そこで, 表面増感効果をナノ粒子上での光誘起相互作用に拡張し, 特に, 銀ナノ粒子表面を触媒とするルテニウム錯体 - ビオロゲン間の電子移動反応に応用することを目的とした. 銀ナノ粒子は合成・粒子サイズ制御が比較的容易であり, 安定性が高いという利点を有する. 表面増感に適した種々のサイズ (38-173nm) のナノ粒子を調製し, 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, 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を定量的に観測した. その結果, サイズ効果による表面プラズモン吸収波長シフトと増感効果の間により相関があり, 粒子サイズを制御することによって増感効率の最適化が可能であることを見出した. さらに, 増感効果のナノ粒子濃度に対する依存性を調べたところ, ある濃度以上でプラトーを観測した. この濃度は粒子サイズに依存し, またこの濃度以上では吸収スペクトルに新たなバンドが生成することから, 高濃度ではナノ粒子の凝集が起り増感効果が飽和すると結論した. これらの知見は, ナノ粒子光触媒のプラズモン増感機構を理解し応用する上で有用である. また, レーザーパルスとナノ粒子表面の相互作用が, バルク金属表面の場合とどのように異なるかを定量的に検討する目的で, 各種金属のレーザー誘起ブレイクダウン分光測定も行った.

## 【学術論文】

1. Hydrogen-deuterium exchange of methane on nickel and potassium promoted nickel prepared by the reduction of nickel oxide,  
Osawa, T., Futakuchi, T., Imahori, T., and Lee, I-Y. S.,  
*J. Mol. Catal. A: Chemical*, **320**, 68-71 (2010).
2. Ring methylation of pyrrole and indole using supercritical methanol,  
Kishida, N., Kamitanaka, T., Fusayasu, M., Sunamura, T., Matsuda, T., Osawa, T., and Harada, T.,  
*Tetrahedron*, **66**, 5059-5064 (2010).
3. Transesterification of supercritical ethyl acetate by higher alcohol,  
Fusayasu, M., Kamitanaka, T., Sunamura, T., Matsuda, T., Osawa, T., and Harada, T.,  
*J. Supercritical Fluids*, **54**, 231-236 (2010).
4. Photoacoustic Sensitization and Laser-Induced Cavitation in Polymer Solution by Carbon Nanotubes,  
Lee, I-Y. S., Hayama, Y., Suzuki, H., and Osawa, T.,  
*J. Phys. Chem. C*, **114**, 22393-22397 (2010).
5. Stability and dancing dynamics of acoustic single bubbles in aqueous surfactant solution,  
Suzuki, H., Lee, I-Y. S., and Okuno, Y.,  
*Int. J. Phys. Sci.*, **5**, 176-181 (2010).

## 化学科 反応物性化学グループ第2

## 【教員・研究分野】

教授 野崎 浩一	Koichi Nozaki	光物理化学, 光化学, 計算機化学
講師 岩村 宗高	Munetaka Iwamura	錯体化学, 分子分光学, 光化学

## 【研究概要】

## 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。

## 錯体化学, 分子分光学

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。

## 【学術論文】

1. Excited State Properties of Octahedral Hexarhenium(III) Complexes with Redox Active *N*heteroaromatic Ligands, Yoshimura, T., Suo, C., Tsuge, K., Ishizaka, S., Nozaki, N., Sasaki, Y., Kitamura, N., and Shinohara, A., *Inorganic Chemistry*, **49**, 531-540 (2010).
2. Construction of a photoactive supramolecular system based on a platinum(II) bis-acetylide building block incorporated into a ruthenium(II) polypyridyl complex, Shiotsuka, M., Nishiko, N., Keyaki, K., and Nozaki, K., *Dalton Trans.*, **39**, 1831-1835 (2010).
3. Photophysical Properties of Ruthenium(II) Polypyridyl-Gold(I) Ethynyl Dyads and Triads Containing Mono- or Diethynylphenanthroline Incorporated into Gold(I) Triphenylphosphine Organometallics, Shiotsuka, M., Tsuji, Y., Keyaki, K., and Nozaki, K., *Inorganic Chemistry*, **49**, 4186-4193 (2010).

4. Photofunctionalization of a Pentamethylcyclopentadienyl Ligand with the *N*-Phenylcarbazolyl Group To Prepare a Highly Luminescent Tb<sup>3+</sup> Complex Having a Fast Radiation Rate, Yatabe, T., Nakai, H., Nozaki, K., Yamamura, T., and Isobe, K., *Organometallics*, **29**, 2390-2393 (2010).

**【総説・解説】**

1. Recent advances in instrumentation for absolute emission quantum yield measurements, Ishida, H., Tobita, S., Hasegawa, Y., Katoh, R., and Nozaki, K., *Coord. Chem. Review*, **254**, 2449-2458 (2010).

**【著書】**

1. 配位化合物の電子状態と光物理, 山内清語, 野崎浩一 編著, 三共出版, 1-303 (2010).

## 化学科 反応物性化学グループ第3

## 【教員・研究分野】

教授 金森 寛	Kan Kanamori	錯体化学, 生物無機化学
准教授 鈴木 炎	Honoh Suzuki	溶液化学

## 【研究概要】

## 錯体化学, 生物無機化学

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、チャレンジングなテーマに対して、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。

## 【学術論文】

1. A Vanadium-based Chemical Oscillator,  
Kanamori, K., Shirotsuka, Y., Sakai, Y., Kanamori, T., Mukai, Y., Kubo, K., Nakajima, Y., Wada, N., Matsugo, S., Miyashita, Y., and Kustin, K.,  
*Chem. Lett.*, **39**, 624-626 (2010).

2. Photoacoustic Sensitization and Laser-Induced Cavitation in Polymer Solutions by Carbon Nanotubes,  
Lee, I-Y. S., Hayama, Y., Suzuki, H., and Osawa, T.,  
*J. Phys. Chem. , C114* , 22392-22397 (2010).
3. Stability and dancing dynamics of acoustic single bubbles in aqueous surfactant solution,  
Suzuki, H., Lee, I-Y. S., and Okuno, Y.,  
*Int. J. Phys. Sci. , 5* , 176-181 (2010).

**【総説・解説】**

1. なぜいろいろな色の宝石があるの？  
金森 寛,  
*化学と教育 , 58* , 170-171 (2010).

## 化学科 反応物性化学グループ第4

## 【教員・研究分野】

教授 柘植 清志

Kiyoshi Tsuge

錯体化学

## 【研究概要】

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。

## 【学術論文】

1. Heterochiral vs. Homochiral Linkage of Emissive Iridium(III) Complexes with D-Penicillamate: Drastic Change in Emission Induced by Silver(I) Linkage, Saito, K., Sarukawa, Y., Tsuge, K., and Konno, T., *Eur. J. Inorg. Chem.*, 3909-3913 (2010).
2. Novel multinuclear Ni<sup>II</sup>Au<sub>2</sub> and Ni<sup>II</sup>Au<sub>3</sub> complexes containing D-penicillamate and bis(diphenylphosphino)methane: rational expansion of 8-membered to 12-membered chelating metalloring, Hashimoto, Y., Tsuge, K., and Konno, T., *Chem. Lett.*, **39**, 601-603 (2010).
3. Excited-state Properties of Octahedral Hexarhenium(III) Complexes with Redox Active N-heteroaromatic Ligands, Yoshimura, T., Suo, C., Tsuge, K., Ishizaka, S., Nozaki, K., Sasaki, Y., Kitamura N., and Shinohara, A., *Inorg. Chem.*, **49**, 531-540 (2010).

**【総説・解説】**

1. 配位子からみた発光性銀(I)錯体,  
 柘植清志,  
 *Bull. Coord. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, 24-39 (2010).

## 化学科 合成有機化学グループ第1

## 【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
准教授	林 直人	Naoto Hayashi	構造有機化学, 機能性有機化学, 有機結晶化学
助教	吉野 惇郎	Junro Yoshino	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レーン類, 機能効率を制御するジアルキルビチオフェン環の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.

## 【学術論文】

1. A General Synthetic Method for 1,1'-Bis(diacetylene-group)-Connected Ferrocene and Pi-Electronic System,  
Yoshino, J., Shimizu, R., Hayashi, N., and Higuchi, H.,  
*Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **84**, 110-118 (2011).
2. Generation of 1,1'-Diethynylferrocene for Practical Use. One-pot Synthesis of 1,1'-Bis(diacetylene-group) Connected Ferrocene Derivative,  
Shimizu, R., Hayashi, N., and Higuchi, H.,  
*Phosphorus, Sulfur, Silicon and the Related Elements*, **185**, 952-956 (2010).
3. Quinone Dimers Connected by 1,4-Phenylene and 2,5-Thienylene Moieties as a  $\pi$  Linker,  
Hayashi, N., Sakakibara, T., Ohnuma, T., Yoshino, J., and Higuchi, H.,  
*Heterocycles*, **80**, 1227-1238 (2010).

4. Syntheses and Reactivities of Non-Symmetrical “Active Ester” Bi-Dentate Cross-Linking Reagents Having a Phthalimidoyl and Acid Chloride, 2-Benzothiazole, or 1-Benzotriazole Group, Sheikh, Md. C., Takagi, S., Sakai, M., Mori, T., Hayashi, N., Fujie, T., Ono, S., Yoshimura, T., and Morita, H.,  
*Org. Biomol. Chem.* , **9** , 1244-1254 (2010).
5. Intensely Fluorescent Azobenzenes: Synthesis, Crystal Structures, Effects of Substituents, and Application to Fluorescent Vital Stain,  
Yoshino, J., Furuta, A., Kambe, T., Itoi, H., Kano, N., Kawashima, T., Ito, Y., and Asashima, M.,  
*Chem. Eur. J.* , **16** , 5026-5035 (2010).
6. Fluorescence Color Change of a Boron-Substituted Diarylazomethine by Reaction with a Cyanide Ion,  
Yoshino, J., Kano, N., and Kawashima, T.,  
*Bull. Chem. Soc. Jpn.* , **83** , 1185-1187 (2010).

**【著書】**

1. 有機合成化学入門 —基礎を理解して実践に備える—,  
西村 淳, 樋口弘行, 大和武彦 ,  
丸善 (東京) , 133 頁 (2010).

## 化学科 合成有機化学グループ第2

## 【教員・研究分野】

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

## 【研究概要】

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 novel pentose synthesis via palladium(II)-catalyzed cyclization of an unstable hemiacetal, Awasaguchi, K., Miyazawa, M., Uoya, I., Inoue, K., Nakamura, K., Yokoyama, H., and Hirai, Y., *Heterocycles*, **78**, 2105-2121 (2010).
2. Synthesis of spiro C-aryl glycoside via Pd(II)-catalyzed spirocyclization, Awasaguchi, K., Miyazawa, M., Uoya, I., Inoue, K., Nakamura, K., Kakuda, H., Yokoyama, H., and Hirai, Y., *Synlett*, 2392-2396 (2010).
3. A new synthetic strategy for 2-deoxy-D-ribose via palladium(II)-catalyzed cyclization of aldehyde, Miyazawa, M., Awasaguchi, K., Uoya, I., Yokoyama, H., and Hirai, Y., *Heterocycles*, **78**, 1891-1902 (2010).
4. Total synthesis of (+)-dienomycin C, Yokoyama, H., Hayashi, Y., Nagasawa, Y., Ejiri, H., Miyazawa, M., and Hirai, Y., *Tetrahedron*, **66**, 8458-8463 (2010).