

化学科 反応物性化学グループ

■教員・研究分野

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
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.

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.

分子分光化学, 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 2 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.

溶液化学

水溶液中の微小気泡(マイクロバブル)は高活性触媒としてはたらき, 超音波化学, 超音波発光や医療への応用面で重要である. マイクロバブルを疎水性の溶質とみなし, ナノからマイクロメートルのスケールでフレキシブルにサイズを可変できることに着目すると, バブルとレーザー光との相互作用にも興味を持たれる. そこで, 共鳴条件下の超音波定在波によって捕捉した単一気泡に近赤外レーザーパルス照射し, 相互作用を観測した. その結果, レーザー誘起ブレイクダウンによる長寿命単一気泡の生成・捕捉と, 強いレーザー-気泡-音響相互作用の発現を見出した.

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(I)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.

■論文

1. Water-Molecule-Driven Vapochromic Behavior of a Mononuclear Platinum(II) System with Mixed Bipyridine and Thioglucose, Kitani, N., Kuwamura, N., Tsuji, T., Tsuge, K., and Konno, T., *Inorganic Chemistry*, **53**(4), 1949-1951.
2. A drastic difference in photoluminescent behavior between cysteinato and penicillaminato gold(III) complexes with a phenylpyridinato ligand,

-
- Kuwamura, N., Hayashida, K., Tsuge, K., Yoshinari, N., and Konno, T.,
Chemistry Letters, **43** (12), 1846-1848.
3. Practical and Convenient Synthesis of 1,6-Di- or 1,2,5,6-Tetra-arylhexa-1,3,5-trienes by the Dimerization of Pd(0)-Complexed Alkenylcarbenes Generated from π -Allylpalladium Intermediates,
Horino, Y., Takahashi, Y., Koketsu, K., Abe, H., and Tsuge, K.,
Organic Letters, **16**(12), 3184-3187.
 4. Synthesis, structures and stability of amido gold(III) complexes with 2,2':6',2''-terpyridine,
Iwashita, S., Saito, Y., Ohtsu, H., and Tsuge, K.,
Dalton Transactions, **43**(42), 15719-15722.
 5. Specific Chiral Sensing of Amino Acids Using Induced Circularly Polarized Luminescence of Bis (diimine) dicarboxylic Acid Europium (III) Complexes,
Okutani, K., Nozaki, K., and Iwamura, M.,
Inorg. Chem, **53**(11), 5527-5537.
 6. Direct Observation of Hole Shift and Characterization of Spin States in Radical Ion Pairs Generated from Photoinduced Electron Transfer of (Phenothiazine)*n*-Anthraquinone (*n* = 1, 3) Dyads,
Karimata, A., Suzuki, S., Kozaki, M., Kimoto, K., Nozaki, K., Matsushita, H., Ikeda, N., Akiyama, K., Kosumi, D., Hashimoto, H., and Okada, K.,
J. Phys. Chem. A, **118**(47), 11262-11271.
 7. A Doubly Alkynylpyrenes-Threaded [4]Rotaxane that Exhibits Strong Circularly Polarized Luminescence from the Spatially Restricted Excimer,
Inouye, M., Hayashi, K., Yonenaga, Y., Itou, T., Fujimoto, K., Uchida, T., Iwamura, M., and Nozaki, K.,
Angew. Chem. Int. Ed, **53**, 14392-14396.
 8. Enhanced Enantioselectivity in Heterogeneous Catalytic Hydrogenation of Acetoacetate Esters to Corresponding 3-Hydroxybutyrates using Commercial Nickel Powder,
Osawa, T., Kizawa, T., Ikeda, S., Kitamura, T., Inoue, Y., and Borovkov, V.,
Tetrahedron: Asymmetry.
 9. Studies of the Preparation Method of Ceria Promoted Nickel Catalyst for Carbon Dioxide Reforming of Methane,
Osawa, T., Nakai, Y., Mouri, A., and Lee, I-Y. S.,
Applied Catalysis A: General, **474**, 100-106.
 10. The Substituent Effect on the MLCT Excited State Dynamics of Cu(I) Complexes Studied by Femtosecond Time-Resolved Absorption and Observation of Coherent Nuclear Wavepacket Motion,
Hua, L., Iwamura, M., Takeuchi, S., and Tahara, T.,
Physical Chemistry Chemical Physics, **17**, 2067-2077.

■著書

1. エントロピーをめぐる冒険 — 初心者のための統計熱力学,
鈴木 炎,
講談社(東京).

■総説・解説

1. 固相・結晶状態における銅錯体の発光,
柘植清志,
色材協会誌, **87**(12), 448-453.
2. Ultrafast Excited-State Dynamics of Copper(I) Complexes,
Iwamura, M., Takeuchi, S., and Tahara, T.,
Account of Chemical Research **48**(3), 782-791.

化学科 合成有機化学グループ

■教員・研究分野

教授	井川 善也	Yoshiya Ikawa	核酸生化学, 生物有機化学, 合成生物学
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	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
助教(テニュアトラック教員)	松村 茂祥	Shigeyoshi Matsumura	核酸生化学, 進化分子工学, 合成生物学

■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ノン類, 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, 天然物化学

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天然物が数多く存在している. これらの天然物の合成研究は創薬, 並びに製薬の面から期待されている. そこで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全合成への応用を行っている. 立体選択的な反応開発としては, 有機触媒を用いる分子内不斉 Michael 反応やパラジウムやイリジウムなどの遷移金属を用いる炭素-炭素, 炭素-酸素, 炭素-窒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ノイド, アルカロイド, ポリプロピオネート, ポリ環状エーテル, 糖鎖, ステロイドなどの生物活性天然物の立体選択的合成研究を行っている.

生体機能化学

RNA は DNA と同様に遺伝情報を保持・伝達する情報分子であると同時に, 蛋白質に匹敵する複雑な構造を形成して高度な能力を発揮する機能分子として生体内で多彩な役割を担う生体高分子であり, 化学・生命科学の両分野から基礎研究の対象として, また医療や創薬への応用の視点からも高い注目を集めている. 触媒機能や分子認識機能を発揮する RNA に焦点を絞り, その機能が発揮される分子基盤の解明(RNA 生化学)と, バイオテクノロジー・ナノテクノロジー素材としての可能性の開拓(RNA ナノテクノロジー)を目的とした人工改変・人工創製の研究を行っている. これらの基礎・応用研究において構築される「機能性 RNA の分子システム」は, 生命の起源と初期進化における RNA の役割を解明するモデル実験系としても興味深い素材であるため, 分子進化学の視点からも研究を進めている.

■論文

1. Installation of orthogonality to the interface that assembles two modular domains in the Tetrahymena group I ribozyme, Tanaka, T., Furuta, H., and Ikawa, Y., *Journal of Bioscience and Bioengineering*, **117**, 407-412.
2. Spectrometric detection of DNA by bis-Zn(II) complex of a water-soluble doubly N-confused hexaphyrin, Ikawa, Y., Katsumata, S., Sakashita, R., and Furuta, H., *Chemistry Letters*, **43**, 1929-1931.
3. Multiple genome modifications by the CRISPR/Cas9 system in zebrafish, Ota, S., Hisano, Y., Ikawa, Y., and Kawahara, A., *Genes to Cells*, **19**, 555-564.
4. A reversibly transformable chromatic system of the (octaethylporphyrin)-(dihexylbithiophene)-(Lewis base) triads. An evaluation of stereo-electronically controlled effects of dihexylbithiophene and Lewis base on its sensitivity and stability to trifluoroacetic acid, Kempe, H., Yoshino, J., Hayashi, N., and Higuchi, H.,

Tetrahedron, **71**, 1322-1333.

5. Enormously extended pi-electronic conjugation system of dimeric octaethylporphyrin transmitted with anthracene,
Kempe, H., Kuroda, N., Yoshino, J., Hayashi, N., and Higuchi, H.,
Tetrahedron Lett., **55**, 5164-5169.
6. The novel approach to indole alkaloids by using Pd(II)-catalyzed cyclization,
Yokoyama, H., Kubo, T., Matsumura, Y., Hosokawa, J., Miyazawa, M., and Hirai, Y.,
Tetrahedron, **70**(50), 9530-9535.
7. Modulation of group I ribozyme activity by cationic porphyrins,
Matsumura, S., Ito, T., Tanaka, T., Furuta, H., and Ikawa, Y.,
Biology, **4**(2), 251-263.

■著書

1. 大学院進学を目指す人のための有機化学問題集,
川瀬 毅, 谷 敬太, 樋口弘行,
三共出版(東京).

■総説・解説

1. 集積ナノ構造と生体分子デバイス構築に向けたモジュール型RNAの人工改変,
井川善也,
ファルマシア (日本薬学会会誌), **51**, 42-46.