

研究概要

物質化学系

界面化学研究室

浅川 毅教授, 太田明雄准教授

本研究室では、界面活性物質の分子集合状態と界面における吸着挙動について物理化学的観点から研究を行っている。界面活性剤混合系における分子集合体形成、その分子集合体内部の微視的状态および混和性、分子分布状態などを実験的ならびに理論的に解明することが主な検討課題である。

1. 光学活性アミノ酸系界面活性剤の溶液物性

比較的皮膚刺激もおだやかで、生分解性が良い環境低負荷タイプのアミノ酸から誘導された界面活性剤の溶存状態について、分光学的手法と熱力学的観点から解明することを目的としている。特にアミノ酸側鎖の構造や光学異性体の影響の観点から系統的に検討している。更にリン脂質ベシクルとの相互作用という物理化学的観点から、皮膚への低刺激性というアミノ酸系界面活性剤の特性を解明している。またある種のアミノ酸系界面活性剤が形成するナノチューブについても詳細に検討している。

2. 分子集合体の構造変化と微視的環境

蛍光プローブ法を主たる手法として、会合体内部の微視的環境および粘性、ミセル形状変化、ミセル間相互作用を検討した。特にミセルの球棒転移やその2次会合点を実験的に検出する方法を確立し、ミセル成長と界面活性剤の分子構造との関連を検討した。これま

で広く使われてきた蛍光プローブの他に、新しい蛍光プローブを取り入れ、それらの特性を生かして会合体の微視的環境の解明に取り組んでいる。更にこれらの蛍光プローブを修飾してその可溶化位置を調節することで、会合体表面もしくは内部の環境の情報を別々に得ることが可能となる。また本方法はベシクルなど高次の会合体溶液系に対しても非常に威力を発揮することがわかった。

3. 機能性界面活性剤と蛍光プローブの新規開発

界面活性剤分子の会合による機能性発現機構の解明と機能性官能基の導入による相乗効果を検討するとともに、蛍光標識による会合体可視化プローブの開発を行っている。微量で優れた界面活性性を有するジェミニ型やフッ素系界面活性剤の合成、およびチオール・ジスルフィドを有する機能性界面活性剤の開発に成功し、その水溶液物性と会合挙動を解明した。また、蛍光消光能を有するピリジニウム塩型活性剤による分子分布状態の解明や、アンモニウム塩型活性剤会合体によるナノ粒子創成鑄型としての利用を試みた。さらに、キノリン・アクリジン誘導体の蛍光消光を利用したミセルの対イオン結合度の簡便かつ高精度な評価法を確立し、ピレン・ベンゾフラザン蛍光標識によるミセル会合体の溶解状態に関する知見を報告した。また、機能性ジェミニ型界面活性剤による解離会合制御系の構築とマイクロ相分離系を利用した分離可溶化挙動の解明を行っている。

分析・環境化学研究室

長谷川浩教授, 牧輝弥准教授

分析・環境化学研究室では、環境並びに生体内における化学物質の動態を明らかにし、人間活動と地球環境の調和を実現する環境技術の開発を目指して、以下の研究を行っている。

1. 環境・生体関連成分の分離分析、及び、生分解性材料の開発

環境並びに生体中に存在する多種多様な化学物質の高感度定量法を開発し、環境影響や生体内作用に関する研究を行っている。また、現在未活用の天然資源や廃棄物資源を有効利用するための機能性物質の開発を行っている。特に、各種アミノ酸を利用した生分解性材料を開発し、レアメタル等の有用金属を回収する環境適合型基盤技術の開拓を目指している。

2. 自然サイクルを利用した環境改善技術の開発

微量化学種を利用した海洋植物プランクトンの増殖制御に関する研究を展開し、(i) 大気中二酸化炭素の海洋への固定化、(ii) 有害植物プランクトンの抑制技術、(iii) 水圏環境の再生等の課題に取り組んでいる。また、重金属汚染土壌に対して低コスト・低エネルギー

で環境汚染物質を浄化可能な手法として、キレート洗浄技術や、有害金属の溶出抑制技術、植物や微生物による環境修復技術（バイオレメディエーション）の開発に取り組んでいる。

3. 自然水中における微量元素の動態・影響評価

水域の環境改善技術の開発を目的として、微量元素の化学形態別分析（スペシエーション）、物質循環メカニズムの解明、富栄養化に対する対策技術の確立に取り組んでいる。また、石川県内の犀川、手取川、河北潟、木場潟等で、水環境改善に向けた調査研究を続けている。

4. 大気エアロゾルに対する生物・分析化学の展開

高高度の大気に風送されるエアロゾルには、多種多様な化学物質や微生物が含まれており、アジア一円のヒト生活および生態系に影響を与え、自然界の物質循環にも作用する。本研究室では、飛来するエアロゾルに含まれる化学物質および微生物種を特定するとともに、地球化学的な物質循環におよぼす影響を、野外調査および室内実験で明らかにする。最終的に得られたデータは、大気エアロゾルに対する「農畜産物の病害予報」「人健康被害予報」等の可能なプログラム作成に役立てることができる。

高分子合成研究室

加納重義教授, 前田勝浩准教授, 井改知幸助教

概要：分子，特に高分子においては，化学構造や分子量，立体規則性などの一次構造だけでなく，コンホメーション等の二次構造やさらにそれらが超分子的に集合した高次の構造制御により，その物性や機能が大きく変化する。したがって，より高度な機能発現の達成には，一次から高次にわたる各階層の厳密な構造制御が重要な鍵となる。本研究室では，精密構造制御を基盤にした機能性ソフトマテリアルの創製と応用を目指した研究を中心に行っている。主なテーマは以下の通りである。

1. 新規キラル π 共役(高)分子システムの開発

π 共役高分子は，導電性や発光性など電気的，光学的に π 共役系特有の性質を示すため有機EL素子などの表示素子や非線形光学材料，太陽電池など，従来無機半導体が主役であったデバイスへの応用にも期待が持たれているナノマテリアルの一つであり，様々な分野で活発な研究が行なわれている。我々は， π 共役高分子に光学活性基やらせんキラリティーを賦与した新規なキラル π 共役高分子を合成し，対象物質のキラリティーに関する情報を発光や色調変化により高感度かつ簡便に検知可能なシステムの開発を行っている。

精密有機合成化学研究室

千木昌人教授, 前多 肇准教授

本研究室では，ヘテロ元素の特性と光を活用した有用な新規有機合成反応の開発を行っている。主な研究テーマは以下の通りである。

1. カルコゲン元素を含む多重結合を利用する新規複素環化合物の合成

カルボニル化合物の酸素原子を直接他のカルコゲン元素(S, Se, Te)に変換する新しい試薬を開発し，従来困難とされてきた炭素・カルコゲン二重結合の新しい構築法を確立した。また，これらのカルコゲン二重結合化合物は高いジエンフィル性を示すため，有用な官能基を持つ種々の共役ジエン類やヘテロジエン類，1,3-双極子との環化付加反応により，新規な複素環化合物の合成を行うとともに，生体関連化合物の合成への応用も検討している。

2. 遷移金属と高周期ヘテロ元素の協同作用を利用する多官能性分子の構築

本研究ではZr, Ti, Cu, Zn, Pdなどの遷移金属とヘテロ元素の特性を活かした反応を連続的に組み合わせ，入手容易な出発原料から合成上有用な官能基を有する化合物へと選択的にかつ効率よく変換する方法を検討している。

2. 多糖誘導体を利用した新規キラル材料の開発

医薬品等の開発における光学活性化合物の重要性は，近年，急速に増大しており，光学活性化合物の選択的，効率的な取得や光学異性体の迅速かつ簡便な分離・分析法の開発を目指して，不斉合成や不斉認識の研究が活発に行われている。我々は，らせん構造を有する高分子を利用した実用的な光学異性体分離材料や不斉合成触媒などへの応用を目指した研究を行っている。特に，資源として魅力に富み，かつ構造が精密に制御された極めて優れた高分子原材料である多糖誘導体に着目し，多糖の特性を活かした高選択かつ高効率な新規不斉触媒，キラリティーセンサーの開発を目指した研究を行っている。

3. 光エネルギー変換材料の創製

有機薄膜太陽電池の実用化に向けて，変換効率の一層の向上が最大の課題となっている。高効率化の鍵となるのは，有機薄膜太陽電池の有機発電層を構成する光エネルギー変換材料である。現在一般的に有機発電層に用いられている共役高分子は，太陽光の長波長領域の光を吸収できないので，太陽光を効率的に利用できていない。そこで，光エネルギー変換材料としての応用を目指し，長波長領域の太陽光も吸収できるバンドギャップが小さい新規な共役系有機高分子の創製を行っている。本研究は，物質化学類の高橋光信研究室との共同研究であり，実用的な有機薄膜太陽電池の開発を目指している。

3. カルコゲン元素を有する不斉配位子の合成

不斉配位子を有する有機金属錯体を用いる触媒的不斉合成は極めて重要であるが，イオウやセレンなどのカルコゲン元素を有する不斉配位子はあまり利用されていない。本研究では，不斉源として入手容易なキラル化合物を出発原料に用い，種々の反応を行い，カルコゲン元素を有する不斉二座配位子の合成を検討している。

4. 高効率・高選択的な光化学反応の開発

光化学反応は熱反応とは異なった有機合成の手法として有用である。当研究室では光励起状態にある活性種の構造と反応性を解明し，高効率・高選択的な新規光化学反応の開発を行っている。光はクリーンなエネルギー源であり，立体選択的な光化学反応は有機合成化学や医薬品化学，環境に優しい化学の発展にとって重要である。

5. よく光る有機ケイ素化合物の開発

新規蛍光性物質および蛍光性スイッチ分子の開発を目指して，ピレンなどの芳香族炭化水素類にケイ素官能基を導入し，その光化学的性質について検討している。特にシリルエチニル基を4つ導入したピレン誘導体は蛍光量子収率が0.99に達し，非常によく光る有機化合物の設計と合成に成功した。

高分子材料研究室

山岸忠明教授, 生越友樹准教授

本研究室では、高機能・高性能材料の開発を目的として、高分子・超分子材料の合成とその機能解析に関する研究を行っている。基礎的研究から生まれた新しい材料を多様な化学修飾によって先端材料へと展開を図っている。主要な研究テーマは以下の通りである。

1. 高性能フェノール系材料の合成と機能性向上

種々のフェノール化合物をモノマーとして、高活性条件の下で超高分子量ノボラックなどを開発している。また多環芳香族フェノールからなるフェノール樹脂の合成を検討し、従来にない超耐熱性芳香族系高分子の開発を行っている。

2. フェノール系環状物の合成と機能化

(1) カリックスアレーンを構成単位とした高分子及び超分子構造の構築

重合性新規環状オリゴマーを合成し、その重合反応によりポリカリックスアレーンの合成を行っている。また、両親媒性のカリックスアレーンの自己組織化を基に超分子構造の構築を行っている。

(2) Pillar[5]areneの合成及び機能化

フェノール骨格が、パラ位で連結した新しい環状物“Pillar[5]arene”の合成を行っている。さらに、Pillar[5]areneの柱構造、及び反応性に基づく新たな超分子材料の創製を行っている。

3. 有機、無機物からなるハイブリッド材料の合成

高分子材料の更なる高機能化を目的として、有機、無機、あるいはそれらからなる様々なハイブリッド材料の合成について研究を行っている。

(1) 液晶性セルロース誘導体ハイブリッド

液晶構造を形成するセルロース誘導体と、熱可塑性を有する高分子もしくはシリカゲルからなるハイブリッドの、相溶性と液晶性について系統的に検討を行っている。

(2) 環状ホスト分子-ナノカーボンハイブリッド

ゲスト分子を取り込むカリックスアレーンやシクロデキストリンなどの環状ホスト分子と、特有の電気的・機械的特性を示すカーボンナノチューブやグラフェンなどのナノカーボンを用い、それらをナノレベルで複合化することにより、従来にない環状ホスト分子-ナノカーボンハイブリッド材料の開発を行っている。

分子機能解析化学研究室

国本浩喜教授, 本田光典准教授, 須田光広助教

本研究室では、機能性材料の開発および物質設計の基盤となる物質構造の解析と戦略的有機合成を中心課題とした研究を行っている。主な研究テーマは以下の通りである。

1. 分子性結晶の多形に関する研究

有機物質の中には、異なる結晶形として存在するものがある。結晶多形間では、物理化学的性質が異なるため、その保存、管理、取扱には十分な注意が必要となる。さらに、結晶多形の存在は生体内の挙動にも影響する。本研究では結晶多形の生成を制御する分子内および分子間相互作用に関して分光法を用いて研究する。

2. 分子インプリンティング法によるクロマト充填剤の開発

メタクリル酸をベースとするモノマーを分離すべき基質とともに重合した後、基質を除去すると基質の分子構造、立体的特徴を保持した分子認識サイトを有するポリマーが生成する。本研究ではこの高分子粒子を液体クロマトグラフィー用の充填剤として利用し、医薬品の中間体となる光学活性体の分割法あるいは環境汚染物質を選択的に分離・除去法について検討している。

3. ケイ素原子の特性を利用した有機合成

(1) 特定の立体化学を有する有機化合物の設計

立体選択的に炭素-炭素結合を形成する反応は、天然物等の複雑な有機化合物を合成する際に必須であり、その開発と多様化は有機合成化学の重要な研究課題の一つとなっている。本研究では、ケイ素原子を中心原子とした置換基、すなわちシリル基を官能基として持つ有機分子を利用した有機合成法の開発を検討している。なかでもシリル基を持つケトンであるアシルシランを反応基質として用い、シリル基の立体的・電子的特性を巧みに利用した反応を連続的に組み合わせることにより、不斉中心が連続する炭素鎖の実用的な構築法を解明する。

(2) フルオラス性を有する有機材料の設計

フルオラスケミストリーは、近年グリーンケミストリーの一分野として確立されつつある。本研究では、ケイ素原子上にパーフルオロアルキル基をもつシリル基を導入した有機化合物を設計し、フルオラス合成法によるクリーンな材料合成、および特異な機能の付与を目指す。

4. 能登ヒバの抽出成分に関する研究

石川県の県木である能登ヒバ(アテ)は、力学特性、耐腐食性、耐蟻性などに優れ、建築用材や漆器の木材として広く用いられている。また独特の匂い・香りもっている。我々は能登ヒバから精油を抽出し、その成分を化学的に分析して、匂い・香り、抗菌性、耐腐食性との関連を調査している。また能登ヒバの間伐材など未利用バイオマスの有用な活用法を検討している。

電気化学研究室

高橋光信教授, 山口孝浩准教授, 桑原貴之助教

本研究室では、有機物薄膜を用いたエネルギー変換、ならびに新規機能性電極材料の開発に関する研究を行っている。主な研究テーマは以下の通りである。

1. 有機物薄膜を用いた光エネルギーの変換に関する研究

概要：エネルギー問題は、地球環境問題と表裏一体の最重要課題である。化石資源をエネルギー源とした場合には温室効果ガスであるCO₂の発生や酸性雨問題が生じ、原子力エネルギーは廃棄物・安全面に不安がある。このような問題に加えて、資源枯渇の問題がつきまとう。一方、何処にでも降り注ぐ太陽光は期待の持てるエネルギー源といえる。持続可能型循環社会を目指す我々にとって、エネルギーや環境問題やモノづくりに太陽光エネルギーを活用することこそ究極の姿である。このような視点から、ペインティング感覚で作製できる安価な太陽電池を開発して世の中に普及させるべく、研究を推進している。

本研究は、低価格で製造できる可能性のある有機薄膜太陽電池の高効率化・高耐久化・大面積化を第一の目的とし、また、この太陽電池作製に用いる成膜技術を応用して、水からの水素燃料獲得に関する研究を

行っている。

(1) 金属酸化物を電子捕集層に用いた高耐久性有機薄膜太陽電池の開発

(2) 金属酸化物を用いた水の燃料化システムの構築

2. 機能性電極触媒修飾電極の開発

概要：修飾電極は触媒作用、選択的反応性、トランデューサ、センサなどの機能を保持しており、広い学問分野及び応用分野にその展開が期待されている。しかし、修飾電極の有する特異的な現象を発展するためには「電子移動プロセス」と「分子認識」を実験的・理論的に理解しなければならない。界面と空間、双方の分子認識と電荷輸送機構を理解することで、次世代の修飾電極の設計が容易に展開できると考えられる。しかし、実際の修飾電極の構築には、このような機能性物質の機能を維持したまま、いかに電極基材に固定させるかも重要な課題となる。

本研究では、これらの重要性を認識した上で、下記の2点を中心として、高集積・高配向の反応活性中心を有する機能性物質を電極上に電気化学的手法や熱処理操作により固定させ、化学反応に関わる電子輸送制御・促進を目的とした新規修飾電極材料を設計・開発することを目指している。

(1) 酸素還元活性な白金代替燃料電池電極触媒の開発

(2) 機能性物質の電解重合集積法と新規機能発現

分析化学研究室

井村久則教授, 永谷広久准教授, 森田耕太郎助教

本研究室では、溶液化学を基礎として、溶液内および液液界面あるいは液固界面における化学反応の平衡と速度論、溶媒効果に関する基礎的研究から生物・環境試料の分析まで幅広く研究を展開しており、以下の三つのテーマを中心に研究している。

1. 分離分析化学に関する研究

金属イオンや金属化学種の選択的分離・濃縮・定量法の開発を目的として、新規な抽出試薬を開発し、イオン液体や界面活性剤を含む有機相-水相間の金属キレート分配と界面吸着に関し研究している。イミダゾリウム系イオン液体-水間で金属キレートの分配定数を求め、レーザー誘起蛍光分光法と赤外分光法、溶液理論に基づきイオン液体の溶媒効果、溶質-溶媒相互作用を明らかにした。また、希土類金属イオンの抽出にβ-ジケトンとクラウンエーテルを用い、イオン液体系で初めて協同効果の創出に成功した。このほか、高速攪拌法、遠心液膜法、マイクロ二相流を用いて、金属化学種の速度論的分離/化学種分析法の研究を行っている。

2. 計測分析化学に関する研究

液液界面を反応場として、レーザーあるいはX線の全反射蛍光分光法を用いる分光電気化学計測法を研究している。電位変調ポルトフルオロメトリーおよび液

液界面XAFS法を開発し、液液界面における dendritic リマーとそのポルフィリン抱接錯体の界面挙動を明らかにした。さらに、液液界面での亜鉛ポルフィリン錯体と疎水性フェロセン誘導体との間で生じる不均一光誘起電子移動反応が、界面に吸着した金および金コア-銀シェルナノ粒子の局在表面プラズモンによって促進されることを見出し、有機色素等の高感度検出への応用が期待される。金属イオンや生体分子のセンシングを目的として、炭素電極表面に有機分子を共有結合により固定化した機能性分子修飾炭素電極を開発している。修飾基としてクロモトローブ酸を結合するとZr(IV)、8-キノリノールではCu(II)、フェニルボロン酸ではグルコースに対し高い選択性が発現してきた。

3. 絶対定量法の開発と生物・環境試料への適用

絶対定量法は検量線も比較標準も必要としない精密な分析法であり、同位体希釈質量分析がSIトレーサビリティのための基準分析法となっている。これまでに、同位体希釈の原理と不足当量分離(当量以下の試薬で目的成分の一定量を分離)を組み合わせた不足当量同位体希釈質量分析法を開発し、生物・環境試料中の超微量の鉄や銅、同位体存在度が不確かなホウ素の絶対定量が可能となった。一方、有機化合物の光学異性体に着目したキラリティー利用絶対定量法を開発した。キララル分離法としてシクロデキストリン修飾キャピラリー電気泳動法を用いて、既に環境基準レベルの含リンペプチド等の除草剤成分の定量に成功した。

低レベル放射能実験施設

山本政儀教授, 長尾誠也教授, 浜島靖典助教,
井上睦夫助教

本研究施設では、極低バックグラウンド放射線測定法などの適用により、天然・人工の放射性核種を精密に測定し、物質の時間的・空間的分布や移行挙動の環境・地球化学的研究を目指す。主な研究テーマは以下の通りである。

1. バックグラウンド低減化システムの開発と応用

現状より更に低いバックグラウンド測定装置の改善、開発を目指す。バックグラウンドを下げるために、Ge半導体検出器の遮へい内に 2π 相当の薄いプラスチックシンチレーター (PS) と波長変換光ファイバーを設置して、バックグラウンド (BKG) となる宇宙線成分を検出し、逆同時計数によりBKG成分を除去するシステムの開発を行う。

2. 放射性核種をトレーサーとする地球化学的研究

- 1) 大陸からの汚染物質の長距離輸送に関する研究：風上側のアジア大陸から日本海を經由して多量の自然・人為起源物質が日本列島さらに太平洋に輸送される。これらの輸送の実態把握と将来予測を目指す。
- 2) 海洋環境における放射性核種をトレーサーとする物質循環に関する研究：海水中に存在する天然および人工放射性核種を海水循環トレーサーとして用い、特に日本海の水循環の更なる解明を行う。

3) 大深度掘削井から得られる高塩濃度Na-Cl型地下水のRa同位体に関する研究：大深度井の高塩濃度Na-Cl型地下水は ^{226}Ra を高濃度に含むケースが多く、そのRa同位体の起源や水相への輸送メカニズム解明を行う。

4) 能登半島七尾湾流域における物質動態研究：里山と里海に絡む物質動態・循環を明らかにするために、 ^7Be , ^{137}Cs , ^{210}Pb 等の放射性核種をトレーサーとした研究を行う。

3. 土壌有機物の環境動態研究

1) アクチノイドと腐植物質との錯体研究：腐植物質の分子サイズに着目し、分子サイズをパラメータとして錯形成、吸着移行性に関する検討を進める。

2) ^{14}C をトレーサーとした有機物の環境動態研究：地球温暖化に関連する有機物の動態を研究するために、溶存有機炭素の特徴や起源推定の研究を行う。

4. 環境放射能汚染と被曝線量評価に関する研究

- 1) 旧ソ連核実験場セミパラチンスク周辺住民の被曝線量評価に関する研究：住民への放射線影響の基礎となる被曝線量評価、特に放射能汚染状況の把握と外部被曝および内部被曝線量評価を重点的に行う。
- 2) 広島原爆“黒い雨”に絡む研究：広島原爆の黒い雨に絡む放射性物質の降下レベルや分布解明を行い、それに伴う被曝線量の評価を目指す。
- 3) 福島第一原発事故関連に関わる研究：福島第一原発事故に伴う環境放射能汚染、動態研究を行う。

放射化学研究室

横山明彦教授, 佐藤 渉准教授

本研究室では、核反応などの原子核現象を化学の目で探る核化学の研究、および摂動角相関法やメスバウアー分光法等、不安定核や放射線を利用した手法による物性研究を行う。主な研究テーマは以下の通りである。

1. 超重元素の化学的性質の研究

原子番号が104番以上の超重元素は、大きな核電荷のため軌道電子に相対論効果が働き、原子核近傍に存在確率を持つs, p軌道は収縮し、その収縮により核電荷の遮蔽が強まるためd, f軌道が広がる。そのため超重元素の化学的性質は、周期律からずれる可能性が予測されている。本研究室では特に104番元素ラザホージウムの液相中の化学状態の解明に向けて、抽出クロマトグラフィー樹脂を用いる実験を行っている。

2. 重元素核融合反応の研究

重元素合成には、低エネルギー重イオン核融合反応が利用される。原子核が融合する際には、励起状態の高い複合核をつくるが、これが軽粒子放出でエネルギーを放出して、残留核として重元素が合成される。特に超アクチノイド元素の合成では、核融合反応機構の理解のために、融合に関わる原子核の変形度がどの

ように反応入口チャンネルに影響するかは重要である。

本研究では、アクチノイドと同様に変形核であるランタノイド近傍の標的核を用いて核融合反応機構を調べる実験を行っている。

3. 不安定核プローブを用いた物質科学

不安定核の放射壊変現象によって放出される放射線は、マトリックス物質中における不安定核の存在状態によって、そのエネルギーが微妙に変化したり、量子化軸に対する放出角度分布が時間変動する場合がある。本研究では、放射線を精密測定することによりこの僅かな変化をとらえ、不安定核外場の情報を得ることによってマトリックスの物性を原子レベルで調べている。具体的な手法として γ 線摂動角相関法やメスバウアー分光法を採用し、不安定核位置での電子密度や電場勾配、内部磁場、核外場のダイナミクスに関する知見を基に、化合物半導体や磁性金属酸化物の物性を研究している。また、陽電子と陰電子の対消滅現象を利用した陽電子寿命測定法によって、固体物質中の格子欠陥の濃度や大きさを調べる研究も行っている。

4. 環境放射能の化学

ラドンなどの環境における放射性物質の動態、モニタリング手法の改善についての研究を行っている。

5. 放射性医薬品として有用なRI製造の研究

ラドン-211-アスタチン-211ジェネレーター等のRI製造法の開発を行っている。

有機化学研究室

宇梶 裕教授, 添田貴宏助教

本研究室では、有用な天然および非天然有機化合物合成のための高効率・高選択的な新合成反応の開発並びに有機分子の示す多様な挙動の運動法則とその本質解明を行っている。

1. フィトクロム発色団合成を基盤とするフィトクロムの構造と機能解明

“植物の眼”ともいえる光受容色素タンパク質フィトクロムの機能解明を目的に、他の研究者が困難で試みていない「立体固定型発色団の化学合成」というアプローチで発色団の本質に迫り、フィロクロムの機能解明にチャレンジしている。

2. 酒石酸エステルを不斉源として活用する複核キラル反応場の創生と複素環合成への展開

「酒石酸エステル由来のキラル環境下の金属複数による高次立体制御」に基づいて、1,3-双極子を始めたとする活性種の立体化学の制御を行い、各種複素環化合物の合成法の開発を行っている。

3. イソシアニドを始めとする電子不足型活性種を鍵とする多成分反応の開発

イソシアニドは求核性と求電子性を兼ね備えた有用な活性種である。当研究室では、イソシアニドの革新的捕捉概念を提唱し、高効率的多成分反応の開発を行っている。

4. 金属触媒を活用する高効率的反応の開発

パラジウム-銅塩存在下、一酸化炭素-酸素混合雰囲気中でオレフィンのカルボニル化反応が高選択的に進行し、高度に酸素官能基化された化合物の合成が可能である事を見出している。

5. 「syn効果」の本質解明と立体選択的合成反応への応用

塩基性条件下での電子不足オレフィンの異性化反応および脱離反応において、立体化学的に不利と考えられるZ体のオレフィンが生成するという非常識的な現象が、「syn効果」に由来することを明らかにするとともに、「syn効果」を基盤とする立体選択的合成反応の開発を行っている。

生物化学研究室

櫻井 武教授, 片岡邦重教授, 瀬尾悌介助教

本研究室では、物質変換や解毒にかかわる様々なタンパク質の構造・機能相関と機能改変を、主として分子生物学的手段を用いて研究している。主な研究テーマは以下の通りである。

1. マルチ銅オキシダーゼの反応機構に関する研究

(1) 酸素の4電子還元

マルチ銅オキシダーゼは活性酸素種を生じることなく酸素を水へと4電子還元する。この反応メカニズムを研究しており、変異体の反応によって2種の反応中間体を捕捉し、キャラクタライズした。また、反応中間体の結晶を作成し、構造解析にも挑戦している。さらに、酸素を水へと変換する過程においてプロトンを提供する水素結合ネットワークを見だし、このネットワークを構成する酸性アミノ酸残基への変異導入を行っている。X線結晶構造解析のための回折データ取得に当たり、Cu-Kエッジ X線吸収スペクトルを(XAS)を同時測定し、水和電子による触媒Cu部位の酸化状態と構造の時間変化も追跡している。中性子回折も目指しており、巨大結晶を作成中である。

(2) 酵素機能の改変

マルチ銅オキシダーゼの酵素活性は、基質からの電子引き抜きを行うタイプI Cuの酸化還元電位に依存

するところが大きい。そこで、タイプI銅の酸化還元電位を決定する構造的要因と酸化還元電位の制御をめざして、タイプI銅への軸配位子に変異導入を行った。また、配位グループへの水素結合の形成および除去によって酸化還元電位の正または負電位へのシフトに成功するとともに、酵素活性を約100倍上昇させることに成功した。

(3) 生物燃料電池の開発

マルチ銅オキシダーゼを生物燃料電池のカソード触媒として利用し、数百mA/cm²というPt電池に指摘する電流密度を初めて達成した。

(4) 新規マルチ銅オキシダーゼの探索

高い温度で安定に酵素活性を示すマルチ銅オキシダーゼを入手するため、耐熱性の高いマルチ銅オキシダーゼの発現系を構築した。

2. 一酸化窒素還元酵素に関する研究

脱窒過程におけるNO_xの変換に関する研究の一環として膜結合性ヘテロドマーのNO還元酵素の同種及び異種発現系を構築した。

3. フェレドキシンの還元に関する研究

光合成や嫌気呼吸系において多様な代謝過程の十字路に位置するフェレドキシンが関わる酸化還元反応について研究しており、フェレドキシン-NAD(P)⁺酸化還元酵素の動力学的かつ分子構造学的研究を行っている。

錯体化学研究室

鈴木正樹教授, 藤波修平准教授, 古舘英樹准教授

本研究室では、様々な機能を持つ金属錯体の創成を目指している。特に酸素分子を活性化して alkane や arene 類を酸化する鉄や銅イオンを含む金属酵素の機能モデル錯体の合成研究を通じて、金属酵素の機能発現機構の解明と、新しい触媒系の構築などを行っている。

1. 金属錯体による酸素分子活性化

2つの鉄イオンを活性中心に持つ酸化酵素であるメタンモノオキシゲナーゼ (MMO) やトルエンモノオキシゲナーゼ (TMO) は、酸素分子を還元的に活性化して、メタンをメタノールに、トルエンをクレゾールに酸化する。これら金属酵素の二つの活性中心の構造はよく似ているが、その酸化反応機構は大きく異なっている。MMOは活性酸素種による水素引抜き反応で、TMOは親電子的反応で酸化する。しかし、現在の化学ではこのような高度な選択的酸化能を有する触媒系の創製は難しい。本研究では機能モデルとして、 $(\mu-\eta^2:\eta^2\text{-peroxo})$ 二核銅 (II) 錯体や $cis-(\mu-1,2\text{-peroxo})$ 二核鉄 (III) 錯体、さらに高原子価 bis($\mu\text{-oxo}$) ニッケルオキシ (III) 錯体の合成に成功した。

理論化学研究室

水野元博教授, 井田朋智准教授, 大橋竜太郎助教

本研究室では、量子化学に基礎をおき、実験と理論の両側面から分子ならびに物質の電子状態、構造、ダイナミクスおよび物性の研究を行っている。また、実験と理論計算が結びついた物性研究における新規の解析法の開発を行なっている。主な研究テーマは以下の通りである。

1. 固体NMRによる物質の構造やダイナミクス

物性研究のための固体NMRの解析法の開発を行ない、特にこれまで解析が困難であった、常磁性化合物や複雑な構造を有する物質における分子ダイナミクスの高精度な解析法の開発を行っている。また、開発した固体NMRの解析法およびESR、X線・中性子線回折、熱測定、量子化学計算などの手法を用いて特異的物性の研究を行っている。

(1) 物理化学的手法を用いた特異的物性の研究

マクロな物性がどのようにして発現するのかを理解するためには、ダイナミクスを伴ったミクロの構造の情報が必要となる。このミクロの構造解析の立場から、特異的物性のメカニズムを解明することを目指す

特に $(\mu-\eta^2:\eta^2\text{-peroxo})$ 二核銅 (II) 錯体ではキシリル架橋基の水酸化、外部基質であるスチレンのエポキシ化、さらに様々なC-H結合解離エネルギーを持つ脂肪族炭化水素のC-H結合の酸化反応に成功し速度論的研究から酸化反応機構を明らかにした。さらに、高原子価 bis($\mu\text{-oxo}$) 二核ニッケル (III) 錯体も配位子に組込んだキシリル基の水酸化能を持つことを初めて見出した。また、 $cis-(\mu-1,2\text{-peroxo})$ 二核鉄 (III) 錯体でも配位環境の制御によりMMOおよびTMOの機能モデル錯体の合成が可能となった。

2. 新規CuCF₃錯体によるハロゲン化アールのトリフルオロメチル化

フッ素やトリフルオロメチル基を有する含フッ素芳香族化合物は、医薬品や農薬および機能性材料の合成原料として重要である。これまで報告されているハロゲン化アールのトリフルオロメチル化反応は、反応系中で不安定なトリフルオロメチル銅 (I) 種を発生させる手法が用いられてきた。本研究では、*N*-ヘテロサイクリックカルベン配位子を含む銅 (I) 錯体を用いて、反応活性種であるトリフルオロメチル銅 (I) 種の単離と結晶構造解析に世界で初めて成功した。さらに、単離した反応活性種と種々のハロゲン化アールとの反応では、高収率でトリフルオロメチル化合物が得られることもわかった。

ている。研究対象は、相転移を起こす有機・無機結晶、超イオン導電体、ソフトマテリアル(タンパク質結晶、液晶、柔軟性結晶、ガラス、高分子ブロック重合体など)が挙げられる。

(2) 固体NMRの新規解析法の開発

固体NMRは分子やイオンの局所構造や運動の解析に有力な手法であるが、未だ発展途上な手法でもある。そこで、NMRの新規測定法、およびその測定結果を解析するためのシミュレーションプログラムの開発が重要となる。固体NMRの解析法の開発では特に、重水素NMR、炭素同士の同種核間の相関NMR、水素と重水素の異種核間の相関NMRを用いた測定法と、それらのシミュレーションプログラムによる解析法の開発を行っている。

2. 量子力学に基づいた分子の静的・動的構造解析

統計力学および量子力学に基づいた計算化学の手法により、分子やクラスターの静的・動的物性の解析を行っている。これまでの手法(例えば配置間相互作用法)では解析が困難であった系に対して、電子伝播関数法を用いた高精度でかつ簡便な解析方法の開発も行っている。また、流体力学を量子の世界に応用し、プロトンや電子の流れをシミュレートすることによって、分子内や分子間の動的物性を解析している。

無機化学研究室

宮坂 等教授, 林 宣仁准教授, 高坂 亘助教

本研究室では、金属錯体やオリゴポリ酸金属化合物をターゲットに、分子設計に立脚した固体物性化学（“物性錯体化学”）を展開している。極低温測定を利用しながら、以下のような磁性・伝導性・誘電特性・分子吸着能・分子反応が協奏する物質の開発を目指している。

1. ナノサイズの世界でスピンを操る

ナノサイズは原子やイオン、小分子のサイズであり、軌道の特徴や量子状態が支配する“極小”の世界である。我々は、磁石の起源である“スピン”に着目し、ゼロ次元の孤立分子（単分子磁石; Single-Molecule Magnets）や、一次元の鎖状分子（単一次元鎖磁石; Single-Chain Magnets）の量子的スピンを外場（温度、磁場、圧力、光、電場…etc）により制御している。

2. 錯体格子上で磁気秩序と電子輸送を操る

電荷移動はスピン発生と電子輸送（またはホール輸送）と直接関わる。電子ドナー（D）と電子アクセプター（A）を多次元格子に展開できると、電荷移動により格子上を電子がホッピングし、且つスピンの多次元に配列する状態を得ることができる。

3. D-A一次元鎖で電荷を操る

共有結合で繋がったDA一次元鎖（…ADADA…）で中性-イオン性転移（N-I転移; …DADADA… → …D⁺A⁻D⁺A⁻D⁺A⁻…）を外場（温度、磁場、圧力、光、電場…etc）で自在に制御する。

4. 多孔性材料で分子吸蔵と電荷移動を操る

酸化還元活性な多孔性配位高分子を設計し、電子的に影響を受けやすい小分子の挿入と格子との相互作用を図る。

5. 小分子の吸脱着で構造ダイナミクスを操る

分子の立体的な障害を使って、構造のダイナミクスにカギをかけられたら…。ガス吸着状態を構造変位の誘電特性でモニターすることを目的に研究を行っている。

6. ポリオキソ金属クラスターで電子・スピン・反応を操る

ポリオキソ金属クラスター（polyoxometallate; POM）は、オキソ架橋で繋がれた高酸化数金属イオンからなるクラスター化合物である。反応を制御することによって、形・酸化状態・スピン状態・酸化還元反応性を様々に調整できる。POMは、金属酸化物をナノサイズに切り出したような、まさに“強相関分子素子”としてみなすことができる。このPOMを制御し、新しい構造体や電子・磁気材料、触媒を設計する。