

2012

Annual Report



国立大学法人 北海道大学
大学院理学研究院化学部門

平成 25 年 7 月

北海道大学 大学院理学研究院化学部門

Annual Report 2012 発刊にあたって

平成 23 年度まで、グローバル COE プロジェクト「触媒が先導する物質科学イノベーション」により、博士後期課程学生のリサーチアシスタント採用と優れた研究提案に対する研究費の支給、修士課程学生を含む大学院生の国際学会派遣と短期留学支援などのプログラムを実施致しました。本 COE プロジェクトの終了を受け、平成 24 年度はリーディング大学院プログラムなど新規プロジェクトへ申請中の「はざま」の年度となりましたが、以下の通りに海外派遣などの事業を継続しております。平成 24 年 6 月、文部科学省特別経費「次世代クロスカッピング反応が拓く分子構築イノベーション」事業の中心組織として、工学研究院に「フロンティア化学教育研究センター（FCC）」が新設されました。FCC の活動は、上記グローバル COE プログラムで培われた協力関係を活かし、工学研究院有機プロセス工学部門、生物機能高分子工学部門、物質化学部門と理学研究院化学部門、触媒化学研究センターが連携して行うこととなっております。その一環として、大学院生を派遣する「ショートビジットプログラム」や連携する海外の教育研究機関から学生を受け入れる「ショートステイプログラム」が開始されました。工学研究院有機プロセス工学部門、生物機能高分子工学部門、物質化学部門、触媒化学研究センターは、共に大学院総合化科学院を担当する協力関係にあります。これら関係部門の皆様には、日頃よりの多大なご協力に改めて御礼申し上げます。

前年度から北海道大学で導入されました総合入試制度の第一期生が、平成 24 年度に学科移行を迎えるました。前期入試で入学した総合理系クラスから 51 名が化学科に進学し、AO 入試と後期入試で入学した 23 名と共に化学科の新 2 年生となりました。これに先立ち、化学科の魅力や充実した教育体勢を総合理系クラスにアピールすべく、若手教員と大学院生の協力を得て説明会を数度実施致しました。幸いにも、意欲的な学生を集めることができましたが、次年度以降も更なる発信力の強化に努めて参ります。なお、旧制度では理学部 1 年生化学系 2 クラスからの移行生が大部分でしたが、広範なクラスから集った今年度の 2 年生は知り合いが極度に少ない状況にあります。その対策として、少人数グループでの演習（研究室取材）や工場見学の 1 泊旅行等、化学科の一体感を醸成する新企画も実施しております。

このように、化学部門では大学院と学部の双方において、教育面の充実に取り組んで参りました。また、研究面の成果につきましては、研究室ごとに詳細を本 Annual Report に記載致しました。皆様にご高覧いただき、ご批判とご助言を賜れれば幸いに存じます。

本 Annual Report の取りまとめは、池田勝佳准教授が中心となり、化学部門広報委員会（委員長 村上洋太教授）が担当し、化学部門支援室より配布させていただいております。

平成 25 年 7 月

北海道大学
大学院理学研究院 化学部門

部門長 谷野圭持

構成員

(平成25年6月20日現在)

物理化学系

物理化学研究室

教 授 村越 敬
准教授 池田 勝佳
講 師 保田 諭

量子化学研究室

教 授 武次 徹也
助 教 中山 哲
助 教 前田 理

構造化学研究室

教 授 石森浩一郎
准教授 内田 育
助 教 竹内 浩

液体化学研究室

教 授 武田 定
助 教 丸田 悟朗
助 教 景山 義之

固体化学研究室

教 授 稲辺 保
准教授 原田 潤
助 教 高橋 幸裕
特任助教 長谷川裕之

物質化学研究室

教 授 佐田 和己
准教授 角五 彰
助 教 小門 憲太

無機・分析化学系

無機化学研究室

教 授 日夏 幸雄
准教授 分島 亮
助 教 土井 貴弘

錯体化学研究室

教 授 加藤 昌子
講 師 小林 厚志

分析化学研究室

教 授 喜多村 昇
准教授 坪井 泰之
助 教 作田 絵里

有機化学系

有機化学第一研究室

教 授 鈴木 孝紀
准教授 藤原 憲秀
助 教 上遠野 亮

有機化学第二研究室

教 授 谷野 圭持
助 教 吉村 文彦

有機金属化学研究室

教 授 澤村 正也
准教授 大宮 寛久
助 教 岩井 智弘

有機反応論研究室

教 授 及川 英秋
准教授 大栗 博毅
助 教 南 篤志

生物化学系

生物化学研究室

教 授 坂口 和靖
准教授 今川 敏明
助 教 中馬 吉郎
特任助教 小笠原慎治

生物有機化学研究室

教 授 村上 洋太
准教授 高橋 正行
助 教 中富 晶子
助 教 高畠 信也

協力研究室（附置研究所・センター・連携分野）

触媒化学研究センター

物質変換化学研究部門

教 授 福岡 淳
准教授 原 賢二
助 教 小林 広和

集合機能化学研究部門

教 授 中野 環
准教授 小山 靖人

触媒理論化学研究部門

教 授 長谷川淳也

電子科学研究所

生体分子デバイス研究分野

教 授 居城 邦治
准教授 新倉 謙一
助 教 三友 秀之

光電子ナノ材料研究分野

教 授 西井 準治

遺伝子病制御研究所

分子生体防御分野

教 授 高岡 晃教
助 教 早川 清雄
助 教 佐藤 精一

分子腫瘍分野

教 授 藤田 恭之
助 教 梶田美穂子

物質・材料研究機構

先端機能化学分野

界面エネルギー変換材料化学研究室

客員教授 魚崎 浩平
客員准教授 野口 秀典

超伝導材料化学研究室

客員教授 室町 英治
客員准教授 山浦 一成

光機能材料化学研究室

客員教授 葉 金花
客員准教授 加古 哲也

イオニクス材料化学研究室

客員教授 森 利之

目 次

発刊の挨拶	
構成員	
物理化学研究室	1
量子化学研究室	7
構造化学研究室	16
液体化学研究室	19
固体化学研究室	21
物質化学研究室	25
無機化学研究室	30
錯体化学研究室	33
分析化学研究室	38
有機化学第一研究室	45
有機化学第二研究室	49
有機金属化学研究室	54
有機反応論研究室	59
生物化学研究室	64
生物有機化学研究室	67
 触媒化学研究センター	
物質変換化学研究部門	70
集合機能化学研究部門	75
触媒理論化学研究部門	79
 電子科学研究所	
生体分子デバイス研究分野	82
光電子ナノ材料研究分野	86
 遺伝子病制御研究所	
分子生体防御分野	89
分子腫瘍分野	92
 物質・材料研究機構 (NIMS)	
界面エネルギー変換材料化学研究室	95
超伝導材料化学研究室	100
光機能材料化学研究室	106
イオニクス材料化学研究室	111

物 理 化 学 研 究 室

(現教員)

教 授 村越 敬
准教授 池田 勝佳
講 師 保田 諭

(研究概要)

当研究室では、物理化学をベースにナノからメソスコピック領域にある無機・有機材料の新規合成や構造制御を行い、従来にはない新しい機能を物質系に賦与・発現させる研究を行っています。例えば、機能性材料として注目されている単層カーボンナノチューブを、金属ナノギャップ間に担持して光照射すると、ナノギャップ内に発生する局所プラズモン光増強場により禁制励起が可能であることを示し、光学遷移の選択則を制御する基礎的知見が得られています(Fig. 1(a))。また、機能性ユニットを連結した光応答性分子を電極表面に单分子層修飾し、さらに金属ナノ構造のプラズモン共鳴を利用した光ナノアンテナを組み込むことで、高効率な光電変換システムの構築の実現や(Fig. 1(b))、燃料電池用酸素還元触媒能をもつグラフェン材料を実現するため、化学気相合成法を用いて、触媒活性サイトのドープ構造が制御されたドープグラフェン材料の作製を行っています(Fig. 1(c))。これらの知見を基に、将来は化学エネルギーや光エネルギー、さらに熱や運動エネルギーなどを相互に自在変換することが可能な新しいエネルギー変換システムの構築を目指します。

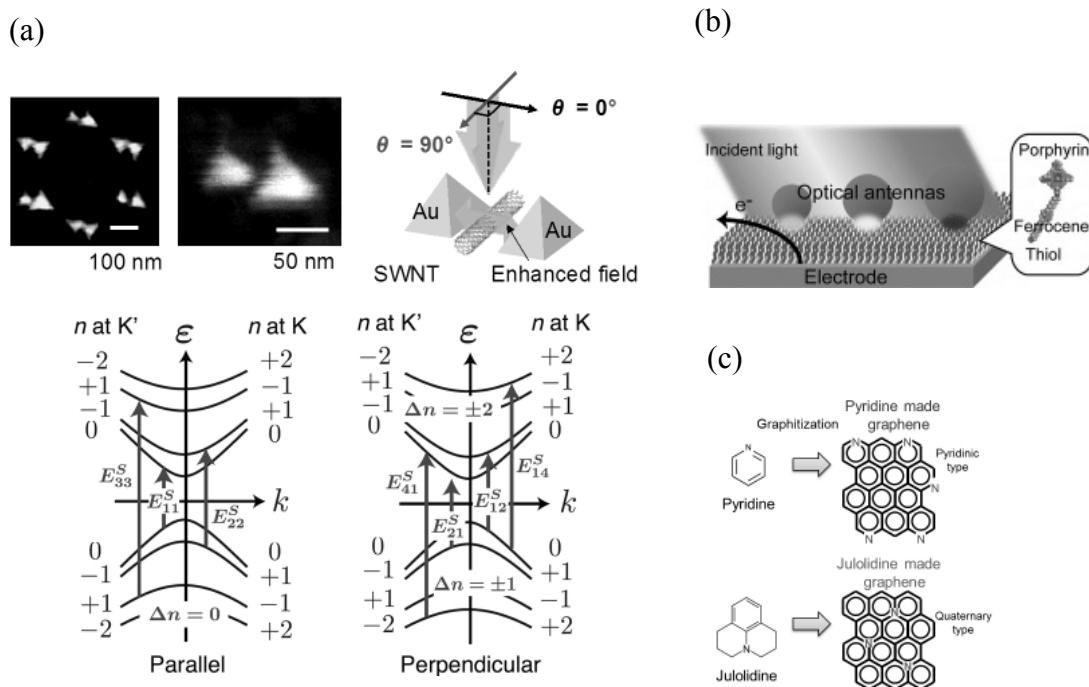


Fig.1 (a) 金属ナノ構造とギャップ間に担持したナノチューブ、局所プラズモン光増強電場によるナノチューブの禁制励起誘起の概念図. (b) 金属ナノ構造のプラズモン共鳴を利用した光ナノアンテナの概念図. (c) 化学気相蒸着法によるドープ構造が制御されたグラフェン合成の概念図.

A. 原著論文

1. Observation of Defocus Images of a Single Metal Nanorod
T. Motegi, H. Nabika, Y. Niidome and K. Murakoshi
J. Phys. Chem. C, Vol.117(6), 2535–2540 (2013).
2. Reversible Photoinduced-Formation and Manipulation of a Two-Dimensional Closely Packed Assembly of Polystyrene Nanospheres on a Metallic Nanostructure
T. Shoji, M. Shibata, N. Kitamura, F. Nagasawa, M. Takase, K. Murakoshi, A. Nobuhiro, Y. Mizumoto, H. Ishihara and Y.Tsuboi
J. Phys. Chem. C, Vol. 117(6), 2500–2506 (2013).
3. Local Thermal Elevation Probing of Metal Nano Structure during Laser Illumination utilizing Surface-enhanced Raman Scattering from Single-Walled Carbon Nanotube
M. Takase, H. Nabika, S. Hoshina, M. Nara, K. Komeda, R. Shito, S. Yasuda and K. Murakoshi
Phys. Chem. Chem. Phys., Vol. 15, 4270-4274 (2013).
4. Single Molecule Dynamics at a Mechanically Controllable Break Junction in Solution at Room Temperature
T. Konishi, M. Kiguchi, M. Takase, F. Nagasawa, H. Nabika, K. Ikeda, K. Uosaki, K. Ueno, H. Misawa, K. Murakoshi
J. Am. Chem. Soc., Vol. 135(3), 1009-1014 (2013).
5. Effect of surface treatment with different sulfide solutions on the ultrafast dynamics of photogenerated carriers in GaAs(100)
M. V. Lebedev, K. Ikeda, H. Noguchi, Y. Abe, K. Uosaki
Appl. Surf. Sci., Vol. 267, 185-188 (2013).
6. Structural tuning of optical antenna properties for plasmonic enhancement of photocurrent generation on a molecular monolayer system
K. Ikeda, K. Takahashi, T. Masuda, H. Kobori, M. Kanehara, T. Teranishi, K. Uosaki
J. Phys. Chem. C, Vol. 116(39), 20806-20811 (2012).
7. Examination of the electroactive composites containing cobalt nanoclusters and nitrogen-doped nanostructured carbon as electrocatalysts for oxygen reduction reaction
A. Pacuła, K. Ikeda, T. Masuda, K. Uosaki
J. Power Sources, Vol. 220, 20-30 (2012).
8. Electric-Field-Assisted Control of Lipid Bilayer Stacking Structure
H. Nabika and K. Murakoshi
Chem. Lett., Vol. 41(10), 1306-1307(2012).
9. Room-Temperature Synthesis of Single-wall Carbon Nanotubes by an Electrochemical Process
A. Shawky, S. Yasuda and K. Murakoshi
Carbon, Vol. 50(11), 4184-4191(2012).
10. Plasmon-Based Optical Trapping of Polymer Nano-Spheres as Explored by Confocal

Fluorescence Microspectroscopy: A Possible Mechanism of a Resonant Excitation Effect
T. Shoji, Y. Mizumoto, H. Ishihara, N. Kitamura, M. Takase, K. Murakoshi and Y. Tsuboi
Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 51, 092001-1 - 092001-9 (2012).

11. Metallic-Nanostructure-Enhanced Optical Trapping of Flexible Polymer Chains in Aqueous Solution as Revealed by Confocal Fluorescence Microspectroscopy
M. Toshimitsu, Y. Matsumura, T. Shoji, N. Kitamura, M. Takase, K. Murakoshi, H. Yamauchi, S. Ito, H. Miyasaka, A. Nobuhiro, Y. Mizumoto, H. Ishihara and Y. Tsuboi
J. Phys. Chem., Vol. 116(27), 14610-14618(2012).
12. Enhanced Molecular Filtering at Nano-channel by using Self-spreading Lipid Bilayer as Molecular Transport and Filtering Medium
H. Nabika, K. Fukazawa and K. Murakoshi
Trans. Mater. Res. Soc. Jpn., Vol. 37(2), 201-204(2012).
13. Synthesis of Nanometer Size Single Layer Graphene by Moderate Electrochemical Exfoliation
L. Yu, S. Yasuda and K. Murakoshi
Trans. Mater. Res. Soc. Jpn., Vol. 37(2), 209- 212(2012).

B. 総説・解説・その他

1. 界面振動分光測定におけるスペクトル帰属の問題
池田勝佳
化学と工業, 66(3), 212-213 (2013)

C. 著書

1. 単分子膜系光電変換
池田勝佳, 魚崎浩平 (分担執筆)
プラズモンナノ材料開発の最前線と応用, 山田淳監修, Chap. 13, p216-223, CMC 出版 (2013)

D. 招待講演

1. 表面増強ラマン散乱計測による励起子-プラズモン間強結合状態の評価
長澤文嘉, 高瀬舞, 村越敬
日本化学会第93 春季年会, 2013.3.22-25, 草津.
2. Development of novel spectroscopic method for in-situ characterization of energy conversion processes at solid/liquid interface
K. Ikeda
The 5th GREEN symposium, 2012.12.17, Tsukuba
3. Surface enhanced Raman Spectroscopy at Model Electrocatalytic Surfaces

K. Ikeda, K. Uosaki

International Symposium and Annual Meeting of Spectroscopical Society of Japan 2012,
2012.11.27, Tokyo

4. Plasmonic spectroscopy and photochemistry at atomically defined metal surfaces
K. Ikeda
7th Asian Photochemistry Conference 2012 (APC2012), 2012. 11.13, Osaka
5. Surface enhanced Raman spectroscopy on atomically defined catalytic model surfaces using metal nano-gap structures
K. Ikeda, K. Uosaki
International Conference on Emerging Advanced Nanomaterials (ICEAN-2012), 2012.10.22, Brisbane, Australia
6. Structure, Dynamics and Reactivity at Charged Interfaces
F. Nagasawa, M. Takase, K. Murakoshi
The 244th ACS National Meeting, 2012.8.19-23, Philadelphia, USA.
7. Depolarization Behaviour of Surface-Enhanced Raman Scattering Photons from Metal Nanogap
F. Nagasawa, M. Takase, K. Murakoshi
The 244th ACS National Meeting, 2012.8.19-23, Philadelphia, USA.
8. Spectroscopic and photoelectrochemical applications of optical nanoantennas to a modified electrode
K. Ikeda, K. Uosaki
12th International Fischer Symposium, 2012.6.4, Lubeck, Germany
9. 少数分子のプラズモニック化学
村越敬
第72回分析化学討論会, 2012.5.19-20, 鹿児島.
10. 表面科学の立場からみた表面増強ラマン散乱
池田勝佳
最先端光計測とライフサイエンスの近未来－バイオ・ラマン2017－, 2012.5.18, 和光
11. Polarization Characteristics of SERS Photons from Molecules at Liquid/Plasmonic Metal Interface
K. Murakoshi
The 221st ECS Meeting, 2012.5.6-10, Seattle, USA
12. Electrochemical Synthesis of Nanocarbon.
S. Yasuda and K. Murakoshi
The 221st ECS Meeting, 2012.5. 6-10, Seattle, USA
13. Gap-mode SERS observation at atomically defined catalytic metal surfaces
K. Ikeda, K. Uosaki

The 221st ECS Meeting, 2012.5. 6-10, Seattle, USA

14. Gap-mode plasmon enhancement of photocurrent generation on organic monolayer-modified metal electrodes

K. Ikeda, K. Uosaki

The 221st ECS Meeting, 2012.5. 6-10, Seattle, USA

E. 外部資金の取得状況（2012.4–2013.3）

村越敬

萌芽研究（代表）（分担者：保田諭）：

「カーボンナノチューブの自在ナノ加工と機能創出」

萌芽研究（代表）（分担者：保田諭）：

「ナノ領域の温度・歪み検出素子の創出」

キヤノン財団研究助成プログラム「産業基盤の創生」平成23年度研究助成（代表）（分担者：池田勝佳、保田諭）：

「電子移動機能アトムサイトの室温構造制御」

池田勝佳

科学技術振興機構 戰略的創造研究推進事業 さきがけ（代表）：

「構造規制相界面における重たいフォトンの利用」

科学研究費補助金 若手研究(A)（代表）：

「キラルなナノ空間に閉じ込めた光とスピンの協同効果」

受託研究・文部科学省委託事業「ナノテクノロジーを活用した環境技術開発プログラム」ナノ材料科学環境拠点（分担）：

「電極触媒界面の最適化と構造解析」

科学研究費補助金 挑戦的萌芽（代表）：

「ナノ熱源を利用したグラフェンのナノパターン形成」

新学術領域研究（代表）：

「構造規制表面におけるソフトナノリソグラフィと分子集積を利用した光機能創発」

保田諭

公益信託エスペック地球環境研究・技術基金 平成23年度研究助成（代表）：

「構造制御されたナノカーボン材料の創製と高効率燃料電池用触媒の開発に関する研究」

科学技術振興機構・戦略的創造研究推進事業「さきがけ」（代表）：

「自己組織化集合能による高触媒活性サイトのプログラマブル合成」

公益財団法人高橋産業経済研究財団 平成24年度研究助成（代表）：
「完全酸素還元触媒能をもつ単原子触媒活性サイトエンジニアリング」

茂木俊憲

平成22年度特別研究員奨励費（代表）：
「非対称微小構造体を用いた二次元分子分別システムの構築」

長澤文嘉

平成23年度特別研究員奨励費（代表）：
「固液界面における单分子の局在電場応答」

F. 受賞関係

池田 勝佳

平成 24 年度北海道大学研究総長賞（2013.3.15）

The GREEN prize 2011, PD award (2012.6.26)

「Development of novel spectroscopic method for in-situ characterization of energy conversion processes at solid/liquid interface」

長澤 文嘉

63rd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry

BEST POSTER PRIZE WINNER (2012.8.20)

「In-situ polarized Surface-Enhanced Raman Scattering measurement on a small number of molecules」

佐藤 志野

Challenges in Advanced Chemistry of Asia Best poster award (2012.12.6)

「Oxygen reduction reaction on Co-porphyrin modified electrodes」

内山 紗里

化学系学協会北海道支部 2012 年冬季研究発表会優秀ポスター賞 (2013.1.30)

「Pd ナノ構造への水素吸蔵を利用したプラズモン共鳴制御」

量子化学研究室

(現教員)

教授 武次 徹也
助教 中山 哲
助教 前田 理

(旧教員)

准教授 野呂 武司 (平成 25 年 3 月定年退職)

(研究概要)

I. 第一原理ダイナミクス手法の開発と応用

近年の分子理論の進展と計算機性能の向上により、反応素過程の反応経路やダイナミクスを第一原理的にシミュレートすることが可能となってきた。量子化学計算で得られるエネルギー勾配を on-the-fly に用いて古典軌跡計算を行う *ab initio* 分子動力学(AIMD)法は、ポテンシャル関数を用いる従来の分子動力学計算に比べて計算コストはかかるが任意の化学反応過程に適用できる強みを持ち、その適用範囲はますます広がっている。当研究室では、AIMD 法の汎用的な手法およびプログラム開発を目的とし、AIMD プログラムへの(i)状態間遷移アルゴリズム、(ii)溶媒効果を考慮するための QM/MM 法、(iii)トンネル分裂を見積もる Makri-Miller 法の実装を行ってきた。研究室で開発した動力学プログラムを適用して、24 年度は次のような応用計算を行った。

- DNA 塩基の超高速無輻射失活過程
- 色素分子の光励起緩和過程
- 励起状態プロトン移動反応
- 希ガスマトリックス中の振動スペクトルシミュレーション

II. 電子状態計算手法の開発と応用

相対論を考慮したセグメント型縮約 GTF 基底関数を、ランタニド系列を含む第 6 周期の原子に対して開発し、web 上に公開した。また、web 公開を分子科学研究所の計算機センターから行えるように設定した。

III. 元素戦略への理論的アプローチ

理論化学の計算手法を駆使することにより、水から酸素、酸素から水への高効率変換を実現する貴金属フリーな新規触媒を合理的に設計し、理論先導型の触媒開発を実現することを目的として研究を進めた。24 年度には、(i)金属錯体触媒による水分解・酸素発生 (マンガン複核錯体、ルテニウム単核錯体)、(ii)カーボンアロイ触媒による酸素還元、(iii)BN 単層による酸素還元、(iv)BN 基板に担持した金ナノ粒子による酸素還元を対象とした理論計算を行った。

IV. 反応経路自動探索法の開発と応用

近年、Anharmonic Downward Distortion Following (ADDF) 法および Artificial Force Induced Reaction (AFIR)法の開発により、化学反応経路の系統的な自動探索が可能になった。これらを用いれば、これまで不可能であった未知反応機構の系統的な解析や予測を実現できる。24 年度は、大気化学で重要な OH ラジカルと有機分子や有機分子クラスターとの気相衝突反応、有機金属触媒反応、有機金属触媒の反応性の配位子依存性、有機多成分連結反応などへと、広範な応用を開拓した。また、巨大なタンパク質の中で起こる酵素反応に対し、反応中心における分子の動きに応じたタンパク質の構造緩和も考慮した反応経路自動探索を実現した。さらに、ADDF と AFIR を併用して金属原子クラスターの反応性を予測する手順を提案し、単純な応用例として、金クラスターによる水素分子活性化反応の反応性のクラスターサイズ依存性を解明した。

A. 原著論文

1. Ab Initio Molecular Dynamics Approach to Tunneling Splitting in Polyatomic Molecules
Y. Ootani and T. Taketsugu
J. Comp. Chem., Vol. 33, 60-65 (2012).
2. Nonradiative Deactivation Mechanisms of Uracil, Thymine, and 5-Fluorouracil: A Comparative Ab Initio Study
S. Yamazaki and T. Taketsugu
J. Phys. Chem. A, Vol. 116, 491-503 (2012).
3. Competing Effects of Rare Gas Atoms in Matrix Isolation Spectroscopy: A Case Study of Vibrational Shift of BeO in Xe and Ar Matrices
A. Nakayama, K. Niimi, Y. Ono, and T. Taketsugu
J. Chem. Phys., Vol. 136, 054506-1-8 (2012).
4. Exploring Multiple Potential Energy Surfaces: Photochemistry of Small Carbonyl Compounds
S. Maeda, K. Ohno, and K. Morokuma
Adv. Phys. Chem., Vol. 2012, 268124 (2012).
5. Experimental and Theoretical Investigations of Isomerization Reactions of Ionized Acetone and Its Dimer
Y. Matsuda, K. Hoki, S. Maeda, K.-I. Hanaue, K. Ohta, K. Morokuma, N. Mikami, and A. Fujii
Phys. Chem. Chem. Phys., Vol. 14, 712-719 (2012).
6. Toward Predicting Full Catalytic Cycle Using Automatic Reaction Path Search Method: A Case Study on HCo(CO)₃-Catalyzed Hydroformylation
S. Maeda and K. Morokuma
J. Chem. Theory Comput., Vol. 8, 380-385 (2012).
7. Dynamics of Deuterium Retention and Sputtering of Li-C-O Surfaces
P. S. Krstic, J. P. Allain, A. Allouche, J. Jakowski, J. Dadras, C. N. Taylor, Z. Yang, K. Morokuma, and S. Maeda
Fusion Eng. Des., Vol. 87, 1732-1736 (2012).
8. No Straight Path: Roaming in Both Ground- and Excited-State Photolytic Channels of NO₃ → NO + O₂
M. P. Grubb, M. L. Warter, H. Xiao, S. Maeda, K. Morokuma, and S. W. North
Science, Vol. 335, 1075-1078 (2012).
9. Femtosecond Fluorescence Study of the Reaction Pathways and Nature of the Reactive S₁ State of Cis-Stilbene
T. Nakamura, S. Takeuchi, T. Taketsugu, and T. Tahara
Phys. Chem. Chem. Phys., Vol. 14, 6218-6225 (2012).

10. Segmented Contracted Basis Sets for Atoms H Through Xe: Sapporo-(DK)-*n*ZP (*n* = D, T, Q)
T. Noro, M. Sekiya, and T. Koga
Theo. Chem. Acc., Vol. 131, 1124 (2012).
11. Theoretical Study of the Excited-State Double Proton Transfer in the (3-Methyl-7-Azaindole)-(7-Azaindole) Heterodimer
X.-f. Yu, S. Yamazaki, and T. Taketsugu
J. Comp. Chem., Vol. 33, 1701-1708 (2012).
12. Catalytic Activity of Au and Au₂ on h-BN Surface: Adsorption and Activation of O₂
M. Gao, A. Lyalin, and T. Taketsugu
J. Phys. Chem. C, Vol. 116, 9054-9062 (2012).
13. Photoreaction Channels of the Guanine-Cytosine Base Pair Explored by Long-Range Corrected TDDFT Calculations
S. Yamazaki and T. Taketsugu
Phys. Chem. Chem. Phys., Vol. 14, 8866-8877 (2012).
14. Ab Initio Prediction of Vibrational States of the HeCuF Helium-Containing Complex
T. Tanaka, T. Takayanagi, T. Taketsugu, and Y. Ono
Chem. Phys. Lett., Vol. 539-540, 15-18 (2012).
15. Automated Exploration of Photolytic Channels of HCOOH: Conformational Memory via Excited State Roaming
S. Maeda, T. Taketsugu, and K. Morokuma
J. Phys. Chem. Lett., Vol. 3, 1900-1907 (2012).
16. Global Ab Initio Potential Energy Surfaces for Low-Lying Doublet States of NO₃
H. Xiao, S. Maeda, and K. Morokuma
J. Chem. Theo. Comp., Vol. 8, 2600-2605 (2012).
17. Exploring Potential Energy Surfaces of Large Systems with Artificial Force Induced Reaction in Combination with ONIOM and Microiteration
S. Maeda, E. Abe, M. Hatanaka, T. Taketsugu, and K. Morokuma
J. Chem. Theo. Comp., Vol. 8, 5058-5063 (2012).
18. Trifurcation of the Reaction Pathway
Y. Harabuchi, A. Nakayama, and T. Taketsugu
Comp. Theo. Chem., Vol. 1000, 70-74 (2012).
19. Theoretical Study on Water-Mediated Excited-State Multiple Proton Transfer in 7-Azaindole: Significance of Hydrogen Bond Rearrangement
X.-f. Yu, S. Yamazaki, and T. Taketsugu
J. Phys. Chem. A, Vol. 116, 10566-10573 (2012).
20. Relativistic Segmented Contraction Basis Sets with Core-Valence Correlation Effects for Atoms ₅₇La Through ₇₁Lu: Sapporo-DK-*n*ZP Sets (*n* = D, T, Q)

- M. Sekiya, T. Noro, T. Koga, and T. Shimazaki
Theo. Chem. Acc., Vol. 131, 1247 (2012).
21. Oxygen Activation and Dissociation on h-BN Supported Au Atoms
M. Gao, A. Lyalin, and T. Taketsugu
Int. J. Quantum Chem., Vol. 113, 443-452 (2013).
 22. Crystal Structure of Ruthenium Phthalocyanine with Di-Axial Monoatomic Ligand: Bis(triphenylphosphine)iminium Dichloro(phthalocyaninato(2-)) ruthenium(III)
D. E. Yu, A. Kikuchi, T. Taketsugu, and T. Inabe
J. Chem., Vol. 2013, 486318 (2013).
 23. Theoretical Prediction for Hexagonal BN Based Nanomaterials as Electrocatalyst for Oxygen Reduction Reaction
A. Lyalin, A. Nakayama, K. Uosaki, and T. Taketsugu
Phys. Chem. Chem. Phys., Vol. 15, 2809-2820 (2013).
 24. CO Oxidation on h-BN Supported Au Atom
M. Gao, A. Lyalin, and T. Taketsugu
J. Chem. Phys., Vol. 138, 034701 (2013).
 25. Quasiclassical Trajectory Studies of the Photodissociation Dynamics of NO₃ from the D₀ and D₁ Potential Energy Surfaces
B. Fu, J. M Bowman, H. Xiao, S. Maeda, and K. Morokuma
J. Chem. Theo. Comp., Vol. 9, 893-900 (2013).
 26. Systematic Exploration of the Mechanism of Chemical Reactions: Global Reaction Route Mapping (GRRM) Strategy by the ADDF and AFIR Methods
S. Maeda, K. Ohno, and K. Morokuma
Phys. Chem. Chem. Phys., Vol. 15, 3683-3701 (2013).
 27. A Multireference Perturbation Study of the NN Stretching Frequency of Trans-Azobenzene in nπ* Excitation and an Implication for the Photoisomerization Mechanism
Y. Harabuchi, M. Ishii, A. Nakayama, T. Noro, and T. Taketsugu
J. Chem. Phys., Vol. 138, 064305 (2013).
 28. Deuterium Uptake in Magnetic-fusion Devices with Lithium-conditioned Carbon Walls
P. S. Krstic, J. P. Allain, C. N. Taylor, J. Dadras, S. Maeda, K. Morokuma, J. Jakowski, A. Allouche, and C. H. Skinner
Phys. Rev. Lett., Vol. 110, 105001 (2013).
 29. Sapporo-(DKH3)-nZP ($n = D, T, Q$) Sets for the Sixth Period s-, d-, and p-block Atoms
T. Noro, M. Sekiya, and T. Koga
Theo. Chem. Acc., Vol. 132, 1363 (2013).
 30. Absorption Spectra of Na Atoms in Dense He
N. F. Allard, A. Nakayama, F. Spiegelman, J. F. Kielkopf, and F. Stienkemeier

Euro. Phys. J. D, Vol. 67, 52 (2013).

31. Nonprecious-Metal-Assisted Photochemical Hydrogen Production from ortho-Phenylenediamine
T. Matsumoto, H. -C Chang, M. Wakizaka, S. Ueno, A. Kobayashi, A. Nakayama, T. Taketsugu,
and M. Kato
J. Am. Chem. Soc., Vol. 135, 8646-8654 (2013).

B. 総説・解説・その他

1. ローミング経路
前田理
原子衝突学会誌（しようとつ）, Vol. 9 (6), 17-17 (2012).
2. 化学反応経路を自動探索する
前田理
フアルマシア, Vol. 49 (2), 106-110 (2013).
3. 量子化学計算による反応設計を目指して—反応経路自動探索「GRRM」
前田理
化学, Vol. 68 (3), 12-16 (2013).

C. 著書

1. Enhancement of sampling efficiency in *ab initio* Monte Carlo simulations using an auxiliary potential energy surface
A. Nakayama and T. Taketsugu (分担執筆)
Advances in Quantum Monte Carlo (ACS Symposium Series, Vol. 1094), Ed. S. Tanaka, S. M. Rothstein, and W. A. Lester Jr., Chapter 3, pp 27-40.

D. 招待講演

1. 第一原理ダイナミクスの新展開：非断熱遷移からトンネル分裂まで
武次徹也
東京大学応用化学談話会, 2012.3.3, 本郷.
2. 化学反応の量子化学：反応経路の幾何学とダイナミクス
武次徹也
化学反応経路探索のニューフロンティア 2012, 2012.9.21-22, 本郷.
3. Ab initio molecular dynamics approach to photo-excited reactions and tunneling reactions
T. Taketsugu
The 17th Malaysian Chemical Congress (17MCC), 2012.10.15-17, Kuala Lumpur, Malaysia.
4. Theoretical study of excited-state dynamics and tunneling splitting of polyatomic molecules
T. Taketsugu

Cambodian Malaysian Chemical Conference (CMCC), 2012.10.19-21, Siem Reap, Cambodia.

5. 反応量子化学の展開：反応経路概念と AIMD 法の拡張
武次徹也
慶應理論化学セミナー, 2012.12.27, 日吉.
6. Recent advances in computational chemistry: from excited state dynamics to gold nanocatalysts
T. Taketsugu
Computational Materials Science (CMS) seminar / NIMS 連携セミナー, 2013.1.30, Tsukuba.
7. Theoretical Study on Photo-Isomerization Pathways of Azobenzene: AIMD Simulations and Excited-State Potential Energy Surfaces
T. Taketsugu
Catalytic Research Center (CRC) International Symposium in Strasbourg: Chemical Theory for Complex Systems, 2013.3.7-8, Strasbourg, France.
8. Excited-state QM/MM-MD simulations of small organic molecules in the solution phase
A. Nakayama
The 17th Malaysian Chemical Congress (17MCC), 2012.10.15-17, Kuala Lumpur, Malaysia.
9. Computational study of relaxation pathways in electronically excited states of dye molecules in the gas and solution phases
A. Nakayama
Cambodian Malaysian Chemical Conference (CMCC), 2012.10.19-21, Siem Reap, Cambodia.
10. 第一原理シミュレーションによる溶液内光化学反応と自由エネルギー解析
中山哲
第13回大つくば物理化学セミナー, 2012.12.7-8, 千葉.
11. 溶液内光化学反応と自由エネルギー解析: 第一原理シミュレーション
中山哲
研究会「化学反応のポテンシャル曲面とダイナミックス」, 2013.3.30, 京都.
12. Applications of automated reaction path search methods to catalysis and enzyme catalysis
S. Maeda
Second International Symposium on Computational Sciences (ISCS2012), 2012.8.13-15, Shanghai, China.
13. 反応経路自動探索法の拡張：不斉触媒反応、酵素反応、および、表面反応への応用へ向けて
前田理
化学反応経路探索のニューフロンティア 2012, 2012.9.21-22, 本郷.
14. 化学反応経路の自動探索：コンピュータによる未知反応予測と超並列化の可能性
前田理
第9回創成シンポジウム, 2013.3.4, 札幌.

15. Development and applications of automated reaction path search methods: the global reaction route mapping (GRRM) strategy
S. Maeda
The 10th Fukui Center Seminar, 2013.3.21, kyoto, Japan.
16. 反応経路自動探索法の開発と未知反応機構の解明
前田理
日本化学会第93 春季年会(2013), 2013.3.22-25, 草津.
17. GRRM 戦略とその応用
前田理
量子化学探索研究所設立記念講演会・祝賀会, 2013.3.28, 東京.
18. Role of the support effects on the catalytic activity of gold clusters
A. Lyalin
The Cluster-Surface Interactions (CSI) Workshop, 2012.9.11-13, Lyon, France.
19. Role of the active and inert supports in enhanced catalytic activity of gold clusters
A. Lyalin
International Conference "Dynamics of Systems on the Nanoscale" (DYSON 2012), 2012.9.30-10.4, St Petersburg, Russia.
20. Various photoreaction channels of model and actual DNA base pairs
S. Yamazaki
The 17th Malaysian Chemical Congress (17MCC), 2012.10.15-17, Kuala Lumpur, Malaysia.
21. Mechanism of excited-state proton transfer in multiply hydrogen-bonded systems
S. Yamazaki
Cambodian Malaysian Chemical Conference (CMCC), 2012.10.19-21, Siem Reap, Cambodia.

E. 外部資金の取得状況（2012.4–2013.3）

武次徹也

挑戦的萌芽研究（代表）：
「マトリックス単離－振動スペクトルの第一原理シミュレーション」

文部科学省・委託事業「元素戦略プロジェクト」（分担）（代表 魚崎浩平）：
「貴金属フリー・ナノハイブリッド触媒の創製」

文部科学省・委託事業「元素戦略プロジェクト<研究拠点形成型>」（分担）
(代表 田中庸裕)：
「実験と理論計算科学のインターフェイによる触媒・電池の元素戦略研究拠点」

戦略的創造研究推進事業「低エネルギー、低環境負荷で持続可能なものづくりのための先導的な物質変換技術の創出」（分担）（代表 澤村正也）：
「量子シミュレーションに基づくC-H結合不斉官能基化触媒の開発」

前田理

若手研究 (A) (代表) :

「生化学反応機構の系統的解明のための化学反応経路自動探索法の開発」

テニュアトラック普及定着事業スタートアップ経費 (代表) :

「化学反応経路自動探索法の開発と応用」

小野ゆり子

日本学術振興会 特別研究員奨励費 (代表) :

「遷移金属錯体のマトリックス振動分光における特異的希ガス効果の理論的解明」

Andrey Lyalin

基盤研究 (C) (代表) (分担者: 武次徹也) :

「金ナノ粒子の触媒活性に関する理論的研究」

山崎祥平

日本学術振興会 特別研究員奨励費 (代表) :

「DNA塩基及び塩基対が水溶液中で持つ光安定性機構の第一原理分子動力学法による解明」

関奈々美

日本学術振興会 特別研究員奨励費 (代表) :

「第一原理量子シミュレーションによる酸素発生触媒の理論設計」

原渕祐

日本学術振興会 特別研究員奨励費 (代表) :

「実在環境を考慮した励起状態動力学計算によるDNA二重らせん構造の光安定性の解明」

F. 受賞関係

前田理

第6回 PCCP Prize (2012.3.27)

「Development and Application of Automated Reaction Path Search Methods」

第62回 日本化学会 進歩賞 (2013.3.23)

「反応経路自動探索法の開発と未知反応機構の解明」

原渕祐

28th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics, Best Poster Prize (2012.6.8)

「Theoretical study on vibrational spectra and photoisomerization of *trans*-azobenzene」

The XIVth International Congress of Quantum Chemistry (ICQC 14th), Outstanding Poster Award (2012.6.30)

「Theoretical study on photoisomerization mechanism of *trans*-azobenzene」

日本化学会北海道支部 優秀講演賞 (2012. 8. 4)
「トランスアゾベンゼンの光異性化機構に関する理論的研究」

新井岳
第6回分子科学討論会 分子科学会優秀ポスター賞 (2012. 9. 21)
「チミン分子における溶液内超高速無輻射失活のQM/MM-MDシミュレーション」

植松遼平
第4回サステナビリティ学生研究ポスターコンテスト優秀賞 (2012.10.16)
「Systematic investigation into the mechanism of vinylogous Mannich-type reaction with 2-siloxyfuran using automated reaction path search methods」

構造化学研究室

(現教員)

教授 石森 浩一郎
准教授 内田 豪 (平成25年6月昇任)
助教 竹内 浩

(研究概要)

構造化学研究室では、種々の分光学的手法を用いて生体関連物質、特に金属イオンを含むタンパク質の構造機能相関の分子機構の解明や、進化的計算によるクラスターと off-lattice タンパク質モデルの構造に関する研究などを行っている。

(1) 金属イオンを含むタンパク質は生命維持に必要な多くの過程において重要な働きを担っており、その精妙な機能発現機構を人工的に制御、設計することは生命現象の分子論的理験だけではなく、タンパク質を用いた新規な反応系の開発や創薬への応用等にもその指針を与える。現在、生体内の金属イオンの恒常性を維持するための制御因子、酸素呼吸に必須な電子伝達タンパク質など重要な生体反応を担うタンパク質の構造と機能、生体内における金属タンパク質の生成機構、およびタンパク質分子の動的挙動について、超高分解能の NMR 装置による多核多次元 NMR 測定や種々の励起波長によるレーザー共鳴ラマン分光、独自に開発した時分割測定可能な高圧分光システムなど多様な分光学的手法を応用することで、その分子機構の解明を試みている。さらに、このような金属タンパク質の構造や機能発現の分子機構を理解することで、その人工的な制御を実現し、高機能な新規タンパク質の設計と創製を目指している。



図 1. クライオプローブ装着
600MHz NMR

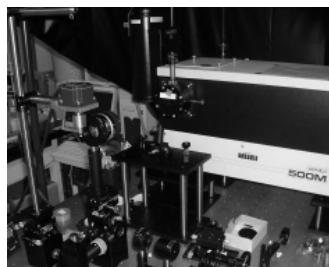


図 2. 共鳴ラマン測定装置



図 3. 電子伝達タンパク質シト
クロム c

(2) 複雑なエネルギー表面を持つ分子クラスターとタンパク質について、その最安定構造を検索する手法を開発した。この大域的構造最適化法を応用し、クラスターサイズが 30~50 の分子クラスターについて研究を行った。二酸化炭素クラスター・水クラスターについては、既報の最安定構造よりもエネルギーの低い構造を新たに検出することができた。分子クラスターの構造に関する構成原理の知見をさらに得るために、種々のクラスターの構造を計算している。

A. 原著論文

1. A Heme Degradation Enzyme, HutZ, from *Vibrio cholerae*
T. Uchida, Y. Sekine, T. Matsui, M. Ikeda-Saito and K. Ishimori
Chem. Commun., Vol. 48, 6741-6743 (2012).
2. Effects of the bHLH domain on Axial Coordination of Heme in the PAS-A Domain of Neuronal PAS Domain Protein 2 (NPAS2): Conversion from His119/Cys170 Coordination to His119/His171 Coordination
T. Uchida, I. Sagami, T. Shimizu, K. Ishimori and T. Kitagawa
J. Inorg. Biochem., Vol. 108, 188-195 (2012).
3. Structural Features of Small Benzene Clusters ($C_6H_6)_n$ ($n \leq 30$) As Investigated with the All-Atom OPLS Potential
H. Takeuchi
J. Phys. Chem. A, Vol. 116, 10172-10181 (2012).
4. The Structural Investigation on Small Methane Clusters Described by Two Different Potentials
H. Takeuchi
Comput. Theor. Chem., Vol. 986, 48-56 (2012).
5. Sequence and Temperature Dependence of the End-to-End Collision Dynamics of Single-Stranded DNA
T. Uzawa, T. Isoshima, Y. Ito, K. Ishimori, D. E. Makarov and K. W. Plaxco
Biophys. J., Vol. 104, 2485-2492 (2013).

D. 招待講演

1. Structural Basis for Molecular Mechanism of Electron Transfer from Cytochrome *c* to Cytochrome *c* Oxidase
K. Ishimori
221st Electrochemical Society Meeting (ECS), 2012.5.6-10, Seattle, U.S.A.
2. Key Interactions and Regulation Mechanism for Electron Transfer from Cytochrome *c* to Cytochrome *c* Oxidase
K. Ishimori
International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP-7), 2012.7.1-6, Jeju, Korea
3. O_2 -Dependent Oxidation Mechanism of Iron Response Regulator (Irr)
T. Uchida and K. Ishimori
International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP-7), 2012.7.1-6, Jeju, Korea
4. Key Interactions for Electron Transfer in Cytochrome *c* –Cytochrome *c* Oxidase Complex
K. Ishimori
Challenges in Advanced Chemistry of Asia, Frontier Chemistry Center (FCC) International Symposium, The 8th Hokkaido University–Nanjing University Joint Symposium, The 15th

Hokkaido University–Seoul National University Joint Symposium, 2012 HU–NU–SNU–NIMS/MANA Joint Symposium, 2012.12.6–8, Sapporo

5. 情報伝達分子として機能するヘムとその受容蛋白質
石森浩一郎
第85回日本生化学大会, 2012.12.14–16, 福岡.
6. Key Interactions and Regulation Mechanism for Electron Transfer from Cytochrome *c* to Cytochrome *c* Oxidase
K. Ishimori
Fifth Korea-Japan Seminars on Biomolecular Sciences: Experiments and Simulations, 2013.2.23–27, Jeongseon, Korea

E. 外部資金の取得状況（2012.4–2013.3）

石森浩一郎

新学術領域研究（研究領域提案型）（代表）：
「ヘムをシグナリング分子とする情報伝達システムの構造化学的基盤」

挑戦的萌芽研究（代表）（分担者：内田 豪）：
「セグメントラベルと先端的NMR手法を駆使した高分子量蛋白質複合体の相互作用解析」

戦略的創造研究推進事業（末松ガスバイオロジープロジェクト）（分担）：
「新規ヘムタンパク質のガス応答機構における分光・構造学的解析」

大学連携研究設備ネットワークによる設備相互利用と共同研究の促進共同事業（分担）：
「蛋白質相互作用系における分子論的構造解明とその機能発現機構の制御」

内田豪

基盤研究(C)（代表）：
「病原性細菌の鉄取り込みに関与するタンパク質の構造・機能に関する研究と創薬への応用」

F. 受賞関係

閑根由可里

第22回金属の関与する生体関連反応シンポジウムポスター賞(2012.5.31)
「Functional Analysis and Characterization of HutZ from *Vibrio cholerae*」

第49回日本生化学会北海道支部例会ポスター賞 (2012.7.20)
「コレラ菌由来HutZによるヘム分解反応と活性中心周辺の構造」

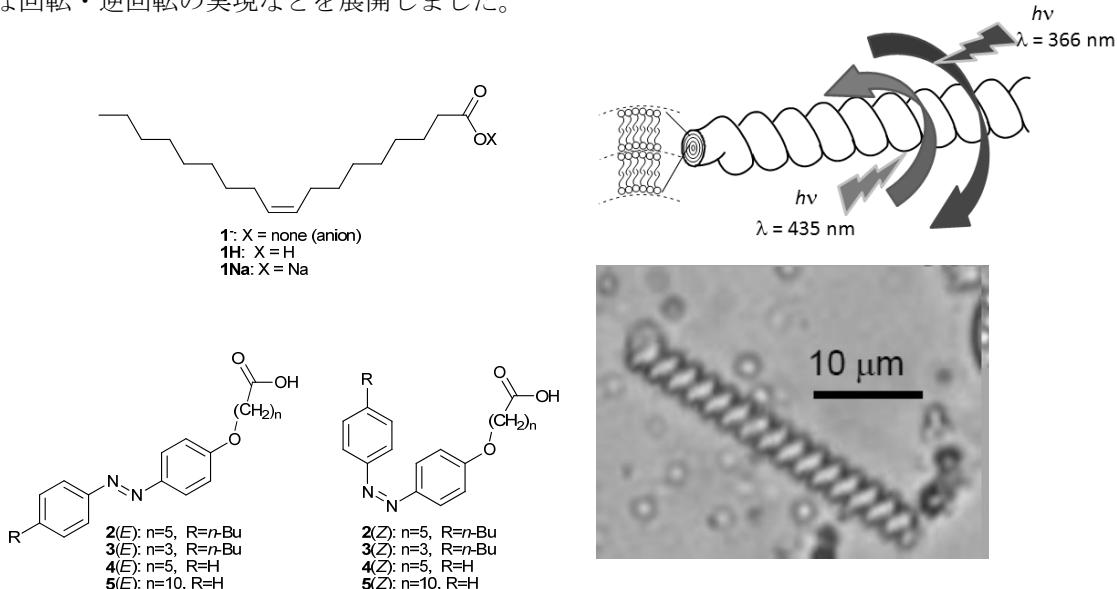
液 体 化 学 研 究 室

(現教員)

教 授 武田 定
助 教 丸田 悟朗
助 教 景山 義之

(研究概要)

当研究室では、分子や原子が集合体となって初めて発現する機能・物性やダイナミクスの解明、及びその制御などの研究を進めており、有機物、金属錯体、無機結晶などの広い物質群を研究対象としています。今年度は、1. Y やランタノイドイオンが造るキラルな一次元チャンネルを持つ一連の錯体物質の水素分子吸蔵特性の研究、二酸化炭素分子の吸蔵と一次元チャンネル内での相転移現象、2. コバルトイオンを含み電荷移動を伴う磁気転移現象や Mn-Fe 系 プルシアンブルー型物質の電荷移動磁気転移や強磁性を発現する磁気的相互作用の固体 NMR などによる研究、3. 錯体単結晶の非対称な一次元チャンネルにおけるプロトン伝導の研究、4. オレイン酸からなる螺旋状集合体への微量なアゾベンゼン誘導体の導入による螺旋状集合体の光照射による可逆的な回転・逆回転の実現などを展開しました。



オレイン酸ナトリウム(1)に両親媒性 アゾベンゼン誘導体(2)を 10wt% リン酸緩衝水溶液中に分散させると、pH に応じて、サブミリメートルサイズのベシクル (pH 7.8) やチューブ (pH 7.5) などのソフトな分子集積体が形成される。これらの集積体は、紫外光(365 nm)照射、および青色光(435 nm)照射によるアゾベンゼンの光異性化反応に連動し、その形状を変化させた。このうち、らせん状分子集積体(Fig. 2)は、365 nm 光照射によるらせんの巻き戻し運動がスクリューのように起こり、分子集積体に推進力が発生した。また、らせん状分子集積体は、365 nm 光と 435 nm 光の切り替えで、その回転運動の向きを制御することができた (Fig. 2 上図)

C. 著書

1. 固体物質の核磁気共鳴（固体NMR）
武田定（分担執筆）
大学院講義物理化学 第2版, 幸田清一郎・小谷正博・染田清彦・阿波賀邦夫 編, pp. 222-235, 東京化学同人 (2012).
2. 固体NMR
武田定（分担執筆）
金属錯体の機器分析（下），大塩寛紀 編著, pp. 105-172, 三共出版 (2012)

D. 招待講演

1. 波長選択的な自己集積体の巨視的回転運動制御
景山義之
第2回次世代の物質科学・ナノサイエンスを探る, 2013.1.11. 札幌.

E. 外部資金の取得状況（2012.4–2013.3）

- 武田定
北海道大学 創成研究機構研究部特定研究部門プロジェクト（分担）：
「金属錯体によるガス分子分離・貯蔵システムの開発」
- 丸田悟朗
基盤研究(C)（代表）：
「金属錯体のスピントン移動と格子欠陥：固体高分解能NMRによるキャラクタリゼーション」
- 景山義之
若手研究(B)（代表）：
「螺旋状ミエリンにおけるプロトン協同低障壁マクロダイナミクスの作動制御」

F. 受賞関係

- 景山 義之
日本化学会第93春季年会 優秀講演賞（学術） (2013.4.18)
「アゾベンゼン誘導体の光異性化によってアクティベートされるオレイン酸のソフトな分子集合体の巨視的回転反転ダイナミクス」

固 体 化 学 研 究 室

(現教員)

教 授 稲辺 保
准教授 原田 潤
助 教 高橋 幸裕
特任助教 長谷川裕之

(研究概要)

分子結晶で注目される物性（導電性、磁性、誘電性、非線形光学効果など）の発現には、「結晶」の適切な設計が不可欠である。我々は、結晶としての機能発現のための新しい成分分子の設計とともに、結晶中での分子配列・分子運動・分子間相互作用の設計・制御や界面での電荷／分子の移動に注目した研究を進めている。

最近展開している有機結晶界面の導電特性を変調させる新しい手法である「接触型ドーピング」については、プロトタイプである TTF 結晶と TCNQ 結晶の高伝導性接触界面で見出された電荷注入と導電性ナノ結晶成長の現象について、対象物質を変えることでいずれか一方のみが高伝導化に寄与する例をそれぞれ見出している。また、Mott 絶縁体である基底状態がイオン性の電荷移動錯体 ET-F₂TCNQ に対して TTF を接触させた場合、TTF-F₂TCNQ ナノ結晶の界面での形成が認められるが、母体および界面ナノ結晶とともに絶縁体であるにもかかわらず高伝導性界面が形成されることが見出された。これは接触した TTF から電荷注入が起り、ET-F₂TCNQ 結晶表層の絶縁破壊が起こったためと解釈することができ（図1）、「接触型ドーピング」が電子構造の変調に有効であることが示された。

可溶性有機・無機ハイブリッド半導体についてはヨウ化スズ系、鉛系、臭化物系およびそれらの合金系に加え、銅-ハロゲン化物系を対象化合物群として、電子構造、導電物性、ドーピングレベル制御の研究を行っている。これまでの研究でスズ-ハロゲン化物系が p 型半導体としての機能があることが明らかになっているのに対して、銅-ハロゲン化物系は n 型半導体として機能することが期待されている。

軸配位型フタロシアニンπ-d 系については、電荷不均化の弱まった一次元 Fe 系や、磁気モーメントの大きな Cr 系の構築を行っている。また、電子相関を強めることが予想されるポルフィリン系も研究対象に加え、電荷移動相互作用に関わる分子軌道の系統的調査を終え、軸配位型導電体への展開へと進んでいる。

有機機能物質の開拓に関して、分子運動という因子を組み込む取組を積極的に進めている。特に電荷移動相互作用の弱い交互積層型錯体では分子配向の束縛力が弱いために分子の回転または振動運動が起こる例が多数知られている。そこで、成分分子に双極子モーメントを導入することで外部電場に応答する誘電特性を生み出すことができると考えられる。実際、無水フタル酸誘導体をアクセプタとする電荷移動錯体の構造を丁寧に測定すると、配向のディスオーダーが温度によって段階的に凍結し、ある条件で極性構造となることも示唆されており、新しい強誘電体設計の指針となることが期待される。また、アントラセンと TCNQ の錯体では平衡位置を中心とした分子運動によって動的に電荷移動相互作用が働いており、温度によって電荷移動度も変化することから分子運動が電子機能に繋がることが示唆されている。

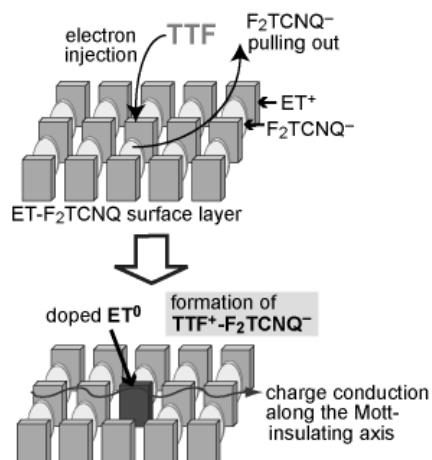


図 1. ET-F₂TCNQ への接觸型ドーピング

A. 原著論文

1. What Happens at the Interface between TTF and TCNQ Crystals (TTF = Tetrathiafulvalene and TCNQ = 7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethane)?
Y. Takahashi, K. Hayakawa, T. Naito and T. Inabe
J. Phys. Chem. C, Vol. 116, No.1, 700-703 (2012).
2. Structural Characteristics in a Stable Metallic ET Salt with Unusually High Oxidation State (ET: Bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene)
H. Minemawari, J. Fe F. Jose, Y. Takahashi, T. Naito and T. Inabe
Bull. Chem. Soc. Jpn., Vol. 85, No.3, 335-340 (2012).
3. XANES Analysis of Phthalocyanine Molecular Conductor
K. Takahashi, T. Konishi, T. Fujikawa, N. Hanasaki, N. Kawamura, M. Mizumaki, M. Matsuda, D. E. C. Yu, T. Naito, T. Inabe and H. Tajima
e-J. Surf. Sci. Nanotech., Vol. 10, 92-96 (2012).
4. Carrier Dynamics in a Series of Organic Magnetic Superconductors
T. Naito, S. Matsuo, T. Inabe and Y. Toda
J. Phys. Chem. C, Vol. 116, 2588-2593 (2012).
5. Simultaneous Control of Carriers and Localized Spins with Light in Organic Materials
T. Naito, T. Karasudani, K. Ohara, T. Takano, Y. Takahashi, T. Inabe, K. Furukawa and T. Nakamura
Adv. Mater., Vol. 24, 6153-6157 (2012).
6. Molecular Photoconductor with Simultaneously Photocontrollable Localized Spins
T. Naito, T. Karasudani, S. Mori, K. Ohara, K. Konishi, T. Takano, Y. Takahashi, T. Inabe, S. Nishihara and K. Inoue
J. Am. Chem. Soc., Vol. 134, 18656-18666 (2012).
7. Carrier doping to the organic Mott insulator by conjugating with tetrathiafulvalene
Y. Takahashi, Y. Nakagawa, K. Hayakawa, T. Inabe and T. Naito
Appl. Phys. Lett., Vol. 101, 103303(1-4) (2012).
8. Metallic One-Dimensional Conductors Composed of Axially Ligated (Phthalocyanato) Co^{III} with Supramolecular Cations of A(EtOH)₄ (A = Na and K)
Y. Tanaka, M. Ishikawa, N. Watanabe, Y. Takahashi, T. Naito and T. Inabe
Crystals, Vol. 2, 946-957 (2012).
9. Crystal Structure of Ruthenium Phthalocyanine with Diaxial Monoatomic Ligand: Bis(Triphenylphosphine)Iminium Dichloro(Phthalocyaninato(2-))Ruthenium(III)
D. E. C. Yu, A. Kikuchi, T. Taketsugu and T. Inabe
J. Chem., Vol. 2013, 486318(1-6) (2013).

10. Charge-transfer complexes of meso-substituted porphines
J. F. F. Jose-Larong, Y. Takahashi and T. Inabe
Struct. Chem., Vol. 24, No.1, 113-122 (2013).
11. Magnetic Torque Experiments on TPP[Fe(Pc)L₂]₂ (L = Br and Cl): Antiferromagnetic Short-Range Ordering of d Electrons, Antiferromagnetic Ordering of π Electrons, and Anisotropy Energy
K. Torizuka, H. Tajima, M. Inoue, N. Hanasaki, M. Matsuda, D. E. C. Yu, T. Naito and T. Inabe
J. Phys. Soc. Jpn., Vol. 82, 034719(1-14) (2013).
12. Electrochemical Crystallization of Organic Molecular Conductors: Electrode Surface Conditions for Crystal Growth
T. Miyahira, H. Hasegawa, Y. Takahashi and T. Inabe
Cryst. Growth Des., Vol. 13, No.5, 1955-1960 (2013).
13. Direct Observation and Interpretation of Carrier Dynamics of Molecular Magnetic Superconductors
T. Naito, S. Matsuo, T. Inabe and Y. Toda
J. Supercond. Nov. Magn., Vol. 26, 1679-1682 (2013).
14. The bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene-based ionic charge-transfer complex with 2,3-dichloro-5,6-dicyano-p-benzoquinone
Y. Nakagawa, Y. Takahashi, J. Harada and T. Inabe
Acta Crystallogr. Sect. C, Vol. 69, 400-402 (2013).
15. 結晶中における分子のペダル運動
原田 潤
日本結晶学会誌, Vol. 55, 19-23 (2013).

D. 招待講演

1. 分子結晶接触界面への電荷注入
高橋 幸裕
第6回分子科学会シンポジウム, 2012.6.9, 東京.
2. 結晶学による分子ダイナミックスへのアプローチ
原田 潤
日本結晶学会平成24年度年会, 2012.10.26, 仙台.
3. Solid-state photochromic reactions of spiropyrans and spirooxazines
J. Harada
Challenges in Advanced Chemistry of Asia, 2012.12.8, Sapporo, Japan.

E. 外部資金の取得状況 (2012.4–2013.3)

稻辺 保

基盤研究 (B) (代表) :

「電子構造を任意に設計できる可溶性半導体の開発と素子機能の基礎研究」

新学術領域研究 (代表) :

「化学修飾による電子相関効果と π -d相互作用の制御」

挑戦的萌芽研究 (代表) :

「円盤状非対称中心型分子の面内回転運動による強誘電性誘起の試み」

JST戦略的創造事業 (CREST) (分担) :

「有機・無機ハイブリッド半導体を用いた光-電流変換素子と分子性2次電池の開発」

共同研究費 (ソニー (株)) (代表) (分担者: 高橋 幸裕) :

「有機単結晶を接触させた界面における電荷移動に関する原理探索研究」

原田 潤

基盤研究 (C) (代表) :

「固体NMRスペクトルによる結晶中のペダル運動の解析」

基盤研究 (C) (分担) :

「スピロピラン類縁体の新規固相フォトクロミック反応の開拓」

長谷川 裕之

基盤研究(C) (代表) :

「有機ナノ単結晶の形成制御による機能発現とデバイス化」

F. 受賞関係

中島 悠希

平成24年度夏季日本化学会北海道支部優秀講演賞 (2012.10.18)

「有機半導体結晶表面への選択的キャリア注入」

横倉 聖也

第6回分子科学討論会(東京)2012 分子科学会優秀講演賞 (2012.10.22)

「Anthracene-TCNQ の動的電荷移動相互作用と構造相転移」

物質化学研究室

(現教員)

教授 佐田 和己
准教授 角五 彰
助教 小門 憲太

(研究概要)

当研究室では、「分子間・階層間相互作用をナノメートルからセンチメートルのスケールで制御した新規高機能性複合材料の創製とその機能発現機構の解明」を目指して研究を進めています。

物質の“機能”はそれを構成する成分（原子・分子・分子集合体）とナノメートルからセンチメートルに至るまでのそれぞれのサイズ（階層）における構造によって制御されています。またその構成成分間の結合は地球の環境下（1気圧、298K）において複雑に分化しており、それらを自在に制御することで、複雑な混合物の構造・機能をデザインするための手法の確立が求められています。

当研究室では、このような立場から、分子間の引力・斥力を巧みに利用して、有機低分子・金属錯体・高分子・無機ナノ粒子・タンパク質などの様々な物質群を構成成分として、それらの混合物から作られる新奇な構造体や新しい機能の発現に取り組んできました。

具体的には、親油性のかさ高いイオン対を導入したイオン性高分子が、低極性媒質中で高分子電解質として振る舞うことを実証し、その架橋ゲルが様々な低極性有機溶媒中で大きく膨潤し、自重の数百倍の溶媒を吸収できる材料であることを世界で初めて見い出しました。イオン対の解離による静電斥力を利用した超分子化学へと展開を広げています。

また、ナノサイズの細孔をもつ有機結晶や配位高分子の分子設計や様々なナノ材料との複合化を検討しています。具体的には、クリック反応を使った配位高分子の事後修飾や、有機層状結晶を巧みに利用した複数の有機物の混合物から得られる多成分混晶の形成、あるいはそれを用いた有機分子“平均化演算”などへ展開しています。

さらに、アクチン/ミオシン系や微小管/キネシン系などの生体分子モーターに着目し、生体システムのような高度な階層構造に基づく機能性材料の構築を目指しています。具体的には、分子モータータンパクの受動的・能動的自己組織化、あるいは温度勾配や濃度勾配を利用した自己組織化の時空間制御に関して検討を行い、生体環境に近い条件下で駆動する高効率な運動素子への展開を試みています。

様々な物質群の無限の組み合わせのなかから、新しい機能・構造をつくり、新現象を目指した研究を進めることにより、ボトムアップアプローチとして、将来的には機能性部位の階層構造を制御し、分子デバイスや光エネルギー変換などの機能を追求し、さらに化学エネルギーを運動エネルギーへと相互変換できるシステムの構築につながると考えています。



A. 原著論文

1. Ionic Polymers Act as Polyelectrolytes in Nonpolar Media
T. Ono, M. Ohta and K. Sada
ACS Macro Lett., Vol. 1, 1270-1273 (2012).
2. Formation of ring-shaped assembly of microtubules with a narrow size distribution at an air–buffer interface
A. M. R. Kabir, S. Wada, D. Inoue, Y. Tamura, T. Kajihara, H. Mayama, K. Sada, A. Kakugo and J. P. Gong
Soft Matter, Vol. 8, 10863–10867 (2012).
3. Nano- and Microsized Cubic Gel Particles from Cyclodextrin Metal–Organic Frameworks
Y. Furukawa, T. Ishiwata, K. Sugikawa, K. Kokado and K. Sada
Angew. Chem. Int. Ed., Vol. 51, 10566-10569 (2012).
4. Toward the design of superabsorbent materials for non-polar organic solvents and oils: Ionic content dependent swelling behaviour of cross-linked poly(octadecyl acrylate)-based lipophilic polyelectrolytes
T. Ono and K. Sada
J. Mater. Chem., Vol. 22, 20962-20967 (2012).
5. Preparation of lipophilic anionic polymer networks based on tetraphenylborates
Y. Furukawa, K. Kokado and K. Sada
Chem. Lett., Vol. 41, 667-668 (2012).
6. Visualization of the complexation between chloride and anion receptors using volume change of ionomer gels in organic solvents
K. Iseda, Y. Haketa, K. Kokado, H. Maeda, H. Furuta and K. Sada
Soft Matter, Vol. 8, 7490-7494 (2012).
7. Active self-organization of microtubules in an inert chamber system
A. M. R. Kabir, D. Inoue, A. Kakugo, K. Sada and J. P. Gong
Polym. J., Vol. 44, 607-611 (2012).
8. Conversion of azide to primary amine via Staudinger reaction in metal-organic frameworks
S. Nagata, H. Sato, K. Sugikawa, K. Kokado and K. Sada
CrystEngComm, Vol. 14, 4137-4141 (2012).
9. Fundamental Molecular Design for Precise Control of Thermoresponsiveness of Organic Polymers by Using Ternary Systems
S. Amemori, K. Kokado and K. Sada
J. Am. Chem. Soc., Vol. 134, 8344-8347 (2012).

10. Counter anion dependent swelling behaviour of poly(octadecyl acrylate)-based lipophilic polyelectrolyte gels as superabsorbent polymers for organic solvents
T. Ono, M. Ohta, K. Iseda and K. Sada
Soft Matter, Vol. 8, 3700-3704 (2012).
11. Supramolecular Dye Inclusion Single Crystals Created from 2,3,6-Trimethyl- β -cyclodextrin and Porphyrins
Y. Tsuchiya, T. Shiraki, T. Matsumoto, K. Sugikawa, K. Sada, A. Yamano and S. Shinkai
Chem. Eur. J., Vol. 18, 456-465 (2012).
12. Nematic growth of microtubules that changed into giant spiral structure through partial depolymerization and subsequent dynamic ordering
K. Shigehara, H. Kudoh, S. Mori, Y. Tamura, A. Kakugo, R. Kawamura, H. Furukawa, J. P. Gong, H. Masunaga, T. Masui, S. Koizumi and K. Shikinaka
Soft Matter, Vol. 8, 11544-11551 (2012).
13. Swelling-induced long-range ordered structure formation in polyelectrolyte hydrogel
M. Arifuzzaman, Z. L. Wu, T. Kurokawa, A. Kakugo and J. P. Gong,
Soft Matter, Vol. 8, 8060-8066 (2012).

C. 著書

1. 生体分子モーターの能動的自己組織化によるATP駆動型運動素子の創製と実用化に向けて
井上大介, 伊藤正樹, Arid Md.Rashedul Kabir, 角五彰, 佐田和己
化学工業, Vol. 63, 449-452 (2012).
2. 生体分子モーターの自発的高次構造形成
數中一洋, 角五彰, 襲劍萍
液晶, Vol. 16, 45-51 (2012).

D. 招待講演

1. 生体分子モーターを動力源とするアメーバ型分子ロボットの開発
角五彰
分子ロボティクス研究会定例会, 2013.2.2, 福岡.
2. De Novo Design of Thermo-Responsisve Polymer Systems via Supramolecular Interaction
Kazuki Sada
The 6th Japan-China Joint Symposium on Functional Supramolecular Architectures, 2013.1.18-21, Okazaki.
3. 動的システムが生む生体分子モータ一群の構造秩序
角五彰
熊本大学拠点形成研究B「ソフト溶液プロセスをベースとした階層的ナノ組織集積材料の創成」特別講演会, 2012.11.30, 熊本.

4. Polyhedral Polymer Gels from Metal Organic Frameworks
Kazuki Sada
9th International Gel Symposium, Gelsympo 2012, 2012.10.9-12, Tsukuba.
5. How to Integrate Bio-molecular Motors towards Bio-Actuators Fueled by ATP
Akira Kakugo
International Union of Materials Research Societies (IUMRS-ICEM2012), 2012.9.23-28, 横浜.
6. Organization of molecular motor through an energy dissipative Process
Akira Kakugo
Collaborative Conference on Materials Research (CCMR) 2012, 2012.6.25-29, Seoul, Korea.
7. 生体分子モーター・キネシシン上で動的に自己組織化する微小管集合体の多形構造
角五彰
6th Mini-Symposium on Liquids, 2012.6.23, 福岡.

E. 外部資金の取得状況（2011.4-2012.3）

佐田和己

基盤研究（B）（代表）：
「親媒質性イオンの創製と機能性高分子電解質への応用」

萌芽研究（代表）：

「単結晶コンタクトプリンティングによる分子パターンニング法の開発」

角五彰

若手研究(A)（代表）：
「内的・外的要因を取り入れた生体分子モーター能動的自己組織化法の確立」

新学術領域研究（分担）：

「アメーバ型分子ロボット実現のための要素技術開発とその統合」

小門憲太

若手研究(B)（代表）：
「凝集誘起型発光を用いた機械的応力の可視化」

太田匡彦

平成24年度特別研究員奨励費（代表）：
「非極性溶媒中での静電反発を利用した螺旋状親油性高分子電解質の階層的構造制御」

雨森翔悟

平成24年度特別研究員奨励費（代表）：
「低極性有機溶媒中で機能する触媒担持刺激応答性高分子の創製」

F. 受賞関係

角五彰

平成 24 年度文部科学大臣表彰若手科学賞 (2012.4.9.)

「生体分子モーターを用いた ATP 駆動型運動素子の研究」

伊勢田一也

日本化学会第 92 春季年会学生講演賞 (2012.4.23.)

「刺激応答性ゲルの体積・色調変化を用いた分子認識の可視化」

9th International Gel Symposium, Gelsympo 2012 Travel Award (2012.10.12.)

「Visualization of Molecular Recognition Between Anions and Anion-Receptors Using Volume Change of Ionic Polymer Gels」

古川雄基

高分子学会第 47 回北海道支部研究発表会優秀ポスター賞 (2013.1.29.)

「ナノ多孔質性配位高分子を用いたナノ・マイクロ立方体ゲルの作製」

石渡拓己

日本化学会第 92 春季年会優秀講演賞 (産業) (2012.5.24.)

「Metal-Organic Framework の内部架橋によるネットワークポリマーの合成と特性」

谷口諒輔

化学系学協会北海道支部 2013 年冬季研究発表会優秀ポスター賞 (2013.2.7.)

「AIE 分子を架橋剤に用いた刺激応答性エラストマーの作製」

濱野芳美

2012 年度北海道高分子若手研究会最優秀ポスター賞 (2012.9.1.)

「細胞骨格系を対象としたフラグメントーション試験法の開発と微小管をモデルとした破壊挙動の評価」

無機化学研究室

(現教員)

教授 日夏 幸雄
准教授 分島 亮
助 教 土井 貴弘

(研究概要)

当研究室では、ランタノイド元素と遷移金属元素を共に含む化合物の電気・磁気的性質を中心とした物性について調べている。無機固体化学の分野では、主として、d軌道に不対電子を持つ遷移金属を含む化合物について、古くから研究がなされており、最近では、高温超伝導、巨大磁気抵抗といったよりエキゾチックな物性を示すものに注目がおかれて、精力的な研究がなされているが、4dあるいは5d遷移金属を含む化合物の物性については、まだ、未解明な部分が多い。そこで、我々の研究グループでは、4dあるいは5d遷移金属と、希土類元素(4f電子系)を共に含む化合物にも注目し、これらの物質群が織り成す多種多様な物性について解明し、さらに、新たなそして興味深い物性を示す物質群の探索および開発することを目的としている。これらの物質群では、希土類元素の変化による系統立てた研究が可能であり、物性を解明していく上で、非常に多くの知見が得られるものと考えられる。これまで、このような視点から新規複合酸化物、硫化物の探索、合成、物性評価を行い、白金族元素を含む酸化物中において、白金族元素のd電子と希土類元素のf電子との間に協同的な磁気的相互作用が生じ、その結果、興味ある様々な磁気的挙動を示すことを見い出している。これらの化合物については中性子回折実験を行い、磁気構造の解析も行っている。また、これらの研究は日本原子力研究所東海研究所や東北大学金属材料研究所など外部研究機関との共同研究という形でも展開している。

最近では、パイロクロア型構造をもつイリジウム酸化物 $\text{Ln}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ (Ln = 希土類元素) の電気伝導性および磁性に関する研究について成果を得た。この化合物の特徴として、磁性イオンであるイリジウムおよび希土類元素のそれぞれが正四面体構造を形成し、構造に起因してフラストレート磁性を生じることを明らかにした。また、低温では、それに加えてイリジウムによる金属 - 絶縁体転移を生じることを見出している(図 1)。さらに、低温で希土類イオンによって異なる磁気抵抗挙動を示し、特に、 $\text{Nd}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ では、巨大磁気抵抗効果を発現することを明らかにした(図 2)。

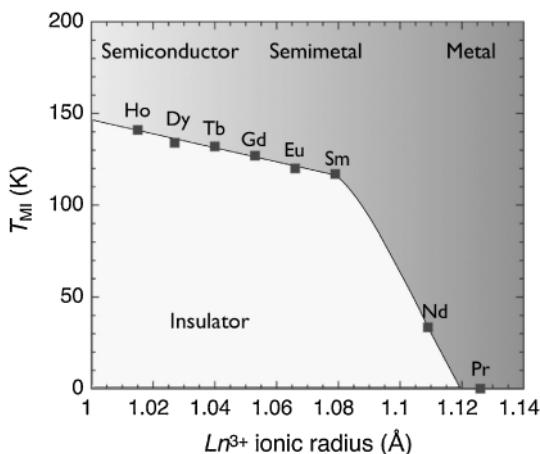


図 1. $\text{Ln}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ における金属 - 絶縁体転移

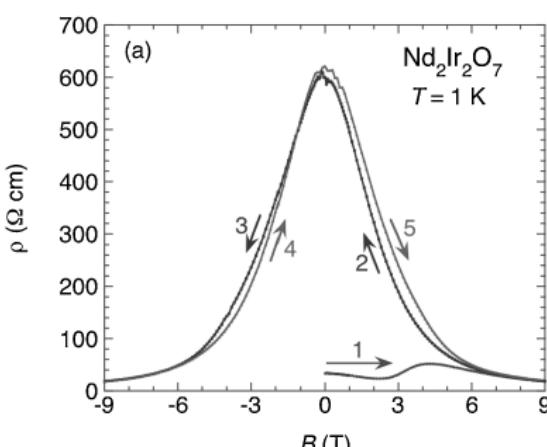


図 2. $\text{Nd}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ における巨大磁気抵抗効果

A. 原著論文

1. Emergence of Magnetic Long-range Order in Frustrated Pyrochlore $\text{Nd}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ with Metal-insulator Transition.
K. Tomiyasu, K. Matsuhira, K. Iwasa, M. Watahiki, S. Takagi, M. Wakushima, Y. Hinatsu, M. Yokoyama, K. Ohoyama, and K. Yamada
J. Phys. Soc. Jpn., Vol. 81, 034709-1-6 (2012).
2. Magnetic and Neutron Diffraction Study on Melilite-Type Oxides $\text{Sr}_2\text{MGe}_2\text{O}_7$ ($\text{M} = \text{Mn, Co}$).
T. Endo, Y. Doi, Y. Hinatsu, and K. Ohoyama
Inorg. Chem., Vol. 51, 3752-3578 (2012).
3. Synthesis and Magnetic Properties of the High-pressure Scheelite-type GdCrO_4 Polymorph.
A. J. Dos santos-Garcia, E. Climent-Pascual, J. M. Gallardo-Amores, M. G. Rabie, Y. Doi, J. Romero de Paz, B. Beuneu, and R. Sáez-Puche
J. Solid State Chem., Vol. 194, 119-126 (2012).
4. Magnetic Properties and Homogeneous Distribution of Gd^{3+} ions in Gadolinium Molybdenum Borate Glass with High Gd_2O_3 Content.
F. Suzuki, T. Honma, Y. Doi, Y. Hinatsu, and T. Komatsu
Mater. Res. Bull., Vol. 47, 3403-3406 (2012).
5. Crystal Structure and Superconducting Properties of Hexagonal Lithium-Niobium Oxynitride.
T. Motohashi, M. Ito, Y. Masubuchi, M. Wakushima, and S. Kikkawa
Inorg. Chem., Vol. 51, 11184-11189 (2012).
6. Physical Properties of Double Perovskite-type Barium Neodymium Osmate $\text{Ba}_2\text{NdOsO}_6$.
M. Wakushima, Y. Hinatsu, and K. Ohoyama
J. Solid State Chem., Vol. 197, 236-241 (2013).
7. Magnetism of β' - $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ and Photoluminescence of β' - $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ Crystallized in Rare-earth Molybdenum Borate Glasses.
Y. Wang, T. Honma, Y. Doi, Y. Hinatsu, and T. Komatsu
J. Ceram. Soc. Jpn., Vol. 121, 230-235 (2013).
8. Magnetic Properties and Structural Transitions of Fluorite-related Rare Earth Osmates Ln_3OsO_7 ($\text{Ln} = \text{Pr, Tb}$).
Y. Hinatsu and Y. Doi
J. Solid State Chem., Vol. 198, 176-185 (2013).
9. Giant Magnetoresistance Effect in the Metal-Insulator Transition of Pyrochlore Oxide $\text{Nd}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$.
K. Matsuhira, M. Tokunaga, M. Wakushima, Y. Hinatsu, and S. Takagi
J. Phys. Soc. Jpn., Vol. 82, 023706-1-4 (2013).

10. Effective Optical Faraday Rotations of Semiconductor EuS Nanocrystals with Paramagnetic Transition Metal Ions.
Y. Hasegawa, M. Maeda, T. Nakanishi, Y. Doi, Y. Hinatsu, K. Fujita, K. Tanaka, H. Koizumi, and K. Fushimi
J. Am. Chem. Soc., Vol. 135, 2659-2666 (2013).

D. 招待講演

1. 希土類無機化合物の多彩な構造とその磁気的性質の解明
日夏幸雄
第29回希土類討論会（受賞講演）, 2012.5.15, 札幌
2. 希土類含有無機化合物の多彩構造とその磁気的性質
日夏幸雄
第46回基礎科学部会セミナー, 2012.7.26, 札幌

E. 外部資金の取得状況（2012.4–2013.3）

日夏幸雄
基盤研究(C)（代表）：
「希土類含有ペロブスカイト化合物の多形構造と磁気的性質」

分島亮
基盤研究(C)（代表）：
「低次元遷移金属テルライドにおける超伝導と磁気秩序」

土井貴弘
若手研究(B)（代表）：
「メリライト型化合物を中心とした新規低次元物質の合成と物性解明」

F. 受賞関係

日夏幸雄
日本希土類学会賞（塩川賞）(2012.5.15)
「希土類無機化合物の多彩な構造とその磁気的性質の解明」

錯体化学研究室

(現教員)

教授 加藤 昌子

講師 小林 厚志 (平成25年6月昇任)

(旧教員)

准教授 張 浩徹 (平成25年3月転出・現 中央大学理工学部応用化学科 教授)

錯体化学研究室では、特異な発光性および光機能性を持つ金属錯体の開発と探求を行っている。特に、配位結合による構造デザインとともに、金属間相互作用、 $\pi \cdots \pi$ 相互作用、水素結合等の分子間相互作用を自在に制御することによって、多様でフレキシブルなナノ構造を形成する金属錯体の創製をめざしている。この目的のために構造化学的な研究は必須であり、当研究室で開発してきた環境感応型発光性白金錯体の自己復元機構の精密な構造化学的探求とともに、新たな多孔性配位高分子への展開を行っている(図1)。また、長鎖アルキル基を有する白金錯体では、エキシマー形成に基づく発光の鋭敏なソルバトクロミズムや強発光性銅(I)錯体の発光のフォトクロミズム等(図2)、ユニークなクロミック挙動を示す金属錯体を開発している。また新たに、光や熱、電気化学的により誘起される分子レベルにおける電子移動と、より巨視的な相転移現象をリンクする新しい物質と化学を展開すべく、酸化還元活性な金属錯体液晶や自発光性の錯体液晶、及び錯体液晶を用いた光電変換に関する研究を展開している(図3)。さらに、白金およびルテニウム錯体を用いた新しい光エネルギー変換系や光反応系の構築にも取組んでいる。

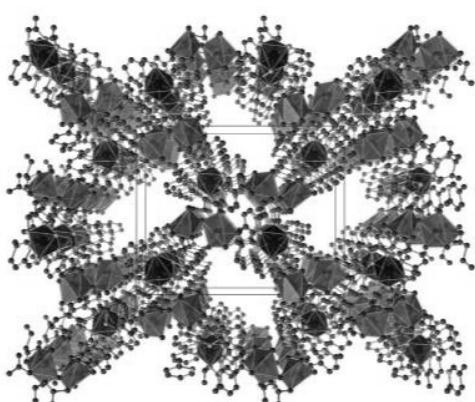


図1. 光増感作用を有する多孔性配位高分子 $\{Cd_2[Ru(dcbpy)_3]\cdot nH_2O\}_n$ ($dcbpy = 4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine$) の細孔構造

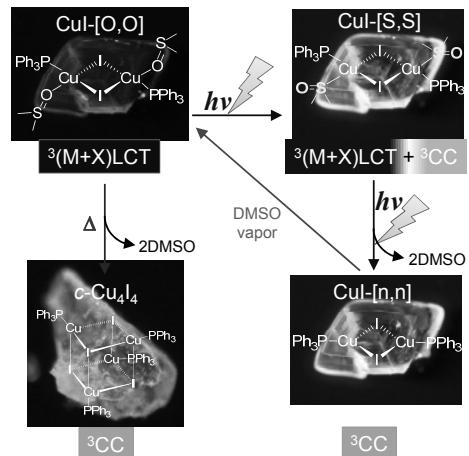


図2. $[Cu_2I_2(PPh_3)_2(DMSO)]_2$ ($PPh_3 =$ triphenylphosphine, $DMSO =$ dimethyl sulfoxide) のフォトクロミズム

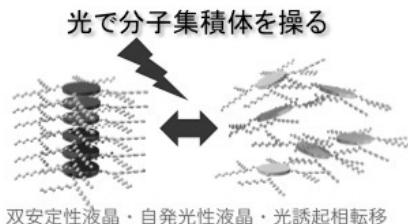


図3. 光—電子協奏型金属錯体集積体の構築

A. 原著論文

1. Nonprecious-Metal-Assisted Photochemical Hydrogen Production from ortho-Phenylenediamine
T. Matsumoto, H.-C. Chang, M. Wakizaka, S. Ueno, A. Kobayashi, A. Nakayama, T. Taketsugu, and M. Kato
J. Am. Chem. Soc., Vol. 135, 8646-8654 (2013).
2. Integration of Alkyl-substituted Bipyridyl Benzenedithiolato Platinum(II) Complexes with Cadmium(II) Ion via Selective Dative Bond Formation
H. Honda, T. Matsumoto, M. Sakamoto, A. Kobayashi, H.-C. Chang and M. Kato
Inorg. Chem., Vol. 52, 4324-4334 (2013).
3. Vapour and mechanically induced chromic behaviour of platinum complexes with a dimer-of-dimer motif and the effects of hetero metal ions
T. Ohba, A. Kobayashi, H.-C. Chang and M. Kato
Dalton Trans., Vol. 42, 5490-5499 (2013).
4. Metal–Metal Interaction and Flexible Motion of Triple-Decker Polypyridyl Platinum(II) and Palladium(II) complexes
Y. Kajitani, K. Tsuge, Y. Sasaki and M. Kato
Chem. Eur. J., Vol. 18, 11196-11200 (2012).
5. Terpyridine Platinum(II) Complexes Containing Triazine di- or tri-thiolate Bridges: Structures, Luminescence, Electrochemistry, and Aggregation
H.-X. Zhang, M. Kato, Y. Sasaki, T. Ohba, H. Ito, A. Kobayashi, H.-C. Chang and K. Uosaki
Dalton Trans., Vol. 41, 11497-11506 (2012).
6. Vapor-controlled Linkage Isomerization of a Vapochromic Bis(thiocyanato)platinum(II) Complex: New External Stimuli to Control Isomerization Behavior
A. Kobayashi, Y. Fukuzawa, H.-C. Chang, and M. Kato
Inorg. Chem., Vol. 51, 7508-7519 (2012).
7. Coordination site-Dependent Cation Binding and Multi-responsible Redox Properties of Janus-Head Metalloligand, $[Mo^V(1,2\text{-mercaptophenolato})_3]^-$
T. Matsumoto, M. Wakizaka, H. Yano, A. Kobayashi, H.-C. Chang, and M. Kato
Dalton Trans., Vol. 41, 8303-8315 (2012).
8. Thermostable Organo-phosphor: Low-Vibrational Coordination Polymers That Exhibit Different Intermolecular Interactions
K. Miyata, T. Ohba, A. Kobayashi, M. Kato, T. Nakanishi, K. Fushimi, and Y. Hasegawa
ChemPlusChem, Vol. 77, 277-280 (2012).
9. Systematic Structural Control of Multichromic Platinum(II)-Diimine Complexes Ranging from Ionic Solid to Coordination Polymer
A. Kobayashi, H. Hara, T. Yonemura, H.-C. Chang, and M. Kato
Dalton Trans., Vol. 41, 1878-1888 (2012).

B. 総説・解説・その他

1. Synchronic Transformation of Molecular States and Macroscopic Phases in Valence Tautomeric Complexes
H.-C. Chang and D. Kiriya
Eur. J. Inorg. Chem., 642-652 (2013).

C. 著書

1. ハウスクロフト無機化学(上・下)
巽 和行, 西原 寛, 橋田 宗隆, 酒井 健 監訳、加藤昌子 (共訳)
東京化学同人, 東京, 2012.

D. 招待講演

1. Construction of Photochemical Hydrogen Evolution Systems Based on the Effective Utilization of 3d Metals
M. Kato
The 5th International Conference of the OCU Advanced Research Institute for Natural Science and Technology (OCARINA), 2013.3.4-6, Osaka.
2. 発光性クロミック金属錯体
加藤昌子
東北大学大学院理学研究科化学専攻錯体化学研究室講演会, 2013.2.8, 仙台.
3. 光機能性金属錯体の開拓—その可能性と魅力
加藤昌子
平成24年度「るっぽ」セミナー, 2013.1.11, 札幌.
4. 発光性クロミック金属錯体
加藤昌子
山形大学理学部生命物質化学科講演会, 2012.12.19, 山形.
5. Luminescence Properties and Photochromic Response of Cyclometalated Dinuclear Platinum Complexes
M. Kato
2012 HU-NU-SNU-NIMS/MANA Joint Symposium, 2012. 12. 6-8, Sapporo, Japan.
6. Luminescence Properties and Photochromic Response of Cyclometalated Dinuclear Platinum Complexes
M. Kato
Cambodian Malaysian Chemical Conference (CMCC) 2012, 2012.10.19-21, Siem Reap, Cambodia.
7. 動的構造秩序に基づく発光性クロミック金属錯体の構築

加藤昌子

第4回北海道大学・KEK 連携シンポジウム招待講演, 2012.10.17, 札幌市.

8. Vapochromic luminescence of platinum complexes based on the linkage isomerization
M. Kato
Polish-Japanese Seminar, 2012.9.3-6, Krakow, Poland.
9. Chemical Melting by Electron Transfers
Ho-Chol Chang
The 9th Japan-China Joint Symposium on Metal Cluster Compounds, 2012.8. 13-16, Fukuoka, Japan.
10. Chemical Melting by Electron Transfers
Ho-Chol Chang
8th International Workshop on Supramolecular Nanoscience of Chemically Programmed Pigments, 2012.7.22-24, Ritsumeikan University, Japan.
11. Molecular and Macroscopic Transformation Triggered by Electron Transfer
Ho-Chol Chang
Canada-Japan Joint Symposium on Supramolecular Nanomaterial Science, 2012.5.13-16, Whistler, Canada.
12. Molecular and Macroscopic Transformation Triggered by Electron Transfer
Ho-Chol Chang
Eurasia Conference on Chemical Sciences-12, 2012.4.16-21, Corfu, Greece.
13. Combination of metal-complex luminophores and linkage isomerization toward new intelligent chromic materials
Atsushi Kobayashi
Asian International Symposium in the CSJ Annual Meeting 2013, 2013.3.22-25, Shiga, Japan.
14. 新しい光機能創出を目指した金属錯体の集積化と不純物ドーピング
小林 厚志
錯体化学会第62回討論会ミニシンポジウム, 2012.9.21-23, 富山.

E. 外部資金の取得状況 (2012.4-2013.3)

加藤昌子

文部科学省委託業務 元素戦略プロジェクト (分担) (代表 : 魚崎浩平) :
「貴金属フリー・ナノハイブリッド触媒の創製」

基盤研究 (B) (代表) :
「動的秩序を基盤とする発光性クロミック金属錯体の創製」

共同研究 (株)サムソン横浜研究所 (代表) :

「次世代発光材料の研究・開発」

張 浩徹

新学術領域研究（代表）：

「レドックス活性錯体クラスターによる双安定性結晶・液晶・液体場の創成」

基盤研究（C）（代表）：

「光分子集積を指向した金属錯体の光融解と光結晶化」

挑戦的萌芽研究（代表）：

「非平衡反応場における金属錯体の自励双安定化」

公益財団法人日揮・実吉奨学会 研究助成金（代表）：

「レドックス活性配位子の導入による非貴金属型水分解触媒の創成」

財団法人松籟科学技術振興財団 研究助成金（代表）：

「レドックス活性配位子を導入した3d金属水分解触媒の創成」

小林厚志

若手研究（B）（代表）：

「環境応答型発光性錯体におけるナノサイズ効果の探求」

科学技術振興機構・戦略的創造研究推進事業「さきがけ」（代表）：

「自己組織化を活用した超ナノ結晶人工光合成デバイスの構築」

F. 受賞関係

張 浩徹

平成24年度日本化学会北海道支部奨励賞（2013.1.30）

「ノンイノセント型分子の外場応答性に基づく化学機能の創出」

分析化学研究室

(現教員)

教授 喜多村 昇
准教授 坪井 泰之
助教 作田 純里

(研究概要)

当研究室においては、光化学的手法や顕微分光を含めた分光計測法に基づくマイクロ・ナノ化学、分析化学、錯体化学等の多岐にわたる研究を行い、成果を挙げている。

2005 年に世界に先駆けてトリアリールホウ素を修飾した配位子を有する白金(II)錯体の創製と光化学を報告したが、関連研究として Fig. 1 に構造を示したルテニウム(II), イリジウム(III), レニウム(I)錯体等を合成し、その分光学的・光化学的挙動の詳細を明らかにしている。中でも Fig. 1 に示したルテニウム(II)錯体 (Fig. 1 右上) の励起状態は室温の溶液中において CO_2 により消光されるとともに、光照射により CO_2 を CO に光還元する能力があるこを見出している。現在、反応機構の解明へ向けた研究とともに関連研究を展開している。また、金ナノ構造体への光照射により発生する増強プラズモン電場による分子トラップの研究についても精力的に研究を進めているが、水溶液中に分散させた直径 500 nm のポリスチレン微粒子を捕捉し、かつ Fig. 2 に示すように六角形状に配列することに成功し、大きな反響を得た。引き続き関連研究を行っている。

この他、正八面体型金属 6 核クラスターの励起三重項状態、単一イオン交換樹脂のレーザー捕捉・顕微分光によるイオン交換過程の直接観測、温度応答性高分子の水溶液中における相分離ダイナミクス等の研究も行い、成果を得ている。さらに、専攻内はもとより、本学工学研究院、阪大、名大、ノースカロライナ大学チャペルヒル、ロシア科学アカデミー(ニコラエフ無機化学研究所、ノボシビルスク) 等との共同研究も積極的に行っている。

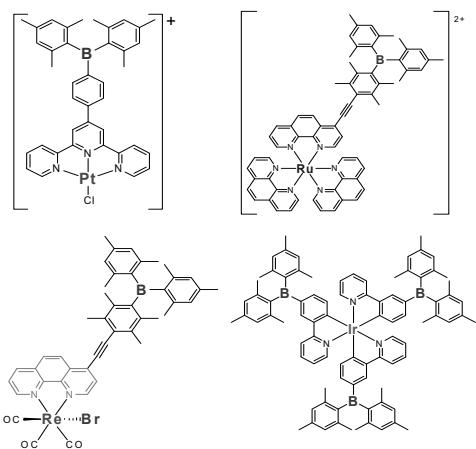


Fig. 1 トリアリールホウ素修飾遷移金属錯体の一例

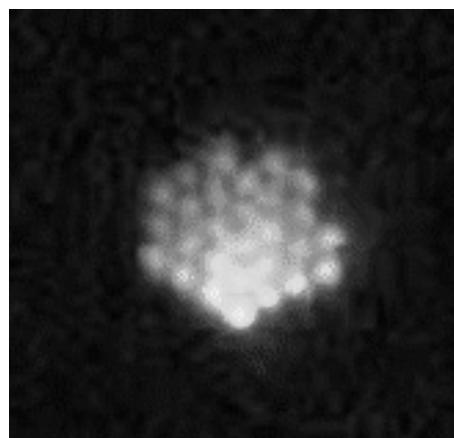


Fig. 2 金ナノ構造体に発生するの増強プラズモン電場によるポリスチレン微粒子（直径 500 nm）の六角形配列

A. 原著論文

1. Dynamic Emission Quenching of a Novel Ruthenium(II) Complex by Carbon Dioxide in Solution
E. Sakuda, M. Tanaka, A. Ito, and N. Kitamura
RSC Adv., Vol. 2, 1296 - 1298 (2012).
2. Synthesis and Structures of New Octahedral Heterometal Rhenium-Osmium Cluster Complexes
K. A. Brylev, N. G. Naumov, S. G. Kozlova, M. R. Ryzhikov, S.-J. Kim, and N. Kitamura
Russ. J. Coord. Chem., Vol. 38, 183 - 191 (2012).
3. Phase Separation Dynamics of Aqueous Poly[(2-ethoxy)ethoxy Ethyl Vinyl Ether] Solutions as Explored Using the Laser T-jump Technique Combined with Photometry Method
Y. Tsuboi, K. Kikuchi, N. Kitamura, H. Shimomoto, S. Kanaoka, and S. Aoshima
Macromol. Chem. Phys., Vol. 213, 374 - 381 (2012).
4. Donnan Electric Potential Dependence of Intraparticle Diffusion of Malachite Green in Single Cation Exchange Resin Particles: A Laser Trapping – Microspectroscopy Study
N. M. Cuong, S. Ishizaka, and N. Kitamura
American J. Anal. Chem., Vol. 3, 188 - 194 (2012).
5. Preparation and Shape-Modification of Silver Colloids by Laser Ablation in Liquids: A Brief Review
T. Tsuji, M. Nakanishi, T. Mizuki, S. Ozono, M. Tsuji, and Y. Tsuboi
Adv. Sci. Mater., Vol. 4, 391 - 400 (2012).
6. Photophysical and Photoredox Characteristics of a Novel Tricarbonyl Rhenium(I) Complex Having an Arylborane Appended Aromatic Diimine Ligand
A. Ito, Y. Kang, S. Saito, E. Sakuda, and N. Kitamura
Inorg. Chem., Vol. 51, 7722 - 7732 (2012).
7. Tunable Photoluminescence from Visible to Near-infrared Wavelength Region of Non-stoichiometric AgInS₂ Nanoparticles
M. Dai, S. Ogawa, T. Kameyama, K. Okazaki, A. Kudo, S. Kuwabata, Y. Tsuboi, and T. Torimoto
J. Mater. Chem., Vol. 22, 12851-12858 (2012).
8. Metallic-Nanostructure-Enhanced Optical Trapping of Flexible Polymer Chains in Aqueous Solution as Revealed by Confocal Fluorescence Microspectroscopy
M. Toshimitsu, Y. Matsumura, T. Shoji, N. Kitamura, M. Takase, K. Murakoshi, H. Yamauchi, S. Ito, H. Miyasaka, A. Nobuhiro, Y. Mizumoto, H. Ishihara, and Y. Tsuboi
J. Phys. Chem. C, Vol. 116, 14610 - 14618 (2012).
9. Syntheses and Luminescent Properties of 3,5-Diphenylpyrazolate-Bridged Heteropolynuclear Platinum Complexes. The Influence of Chloride Ligands on the Emission Energy Revealed by the Systematic Replacement of Chloride Ligands by 3,5-Dimethylpyrazolate
S. Akatsu, Y. Kanematsu, T. Kurihara, S. Sueyoshi, Y. Arikawa, M. Onishi, S. Ishizaka, N.

- Kitamura, Y. Nakato, S. Sakaki, and K. Umakoshi
Inorg. Chem., Vol. 51, 7977 - 7992 (2012).
10. Phase-Separation Dynamics of Aqueous Poly (N-isopropylacrylamide) Solutions: Characteristic Behavior of the Molecular Weight and Concentration Dependences
Y. Tsuboi, T. Tada, T. Shoji, and N. Kitamura
Macromol. Chem. Phys., Vol. 213, 1879 - 1884 (2012).
11. Spectroscopic Studies on the Photochemical Decarboxylation Mechanisms of Synthetic Pyrethrroids
Y. Suzuki, S. Ishizaka, and N. Kitamura
Photochem. Photobiol. Sci., Vol. 11, 1897 - 1904 (2012).
12. One-Pot Synthesis of Highly Fluorescent 2,5-Disubstituted-1,3a,6a-triazapentalene
K. Namba, A. Mera, A. Osawa, E. Sakuda, N. Kitamura, and K. Tanino
Org. Lett., Vol. 14, 5554 - 5557 (2012).
13. Photoluminescence Switching with Changes in the Coordination Number and Coordinating Volatile Organic Compounds in Tetracyanidonitridorhenium(V) and -technetium(V) Complexes
H. Ikeda, T. Yoshimura, A. Ito, E. Sakuda, N. Kitamura, T. Takayama, T. Sekine, and A. Shinohara
Inorg. Chem., Vol. 51, 12065 - 12074 (2012).
14. Plasmon-Based Optical Trapping of Polymer Nano-Spheres as Explored by Confocal Fluorescence Microspectroscopy: A Possible Mechanism of a Resonant Excitation Effect
S. Shoji, Y. Mizumoto, H. Ishihara, N. Kitamura, M. Takase, K. Murakoshi, and Y. Tsuboi
Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 51, 092001 (2012).
15. Nano Porous Films Processing of Polymer Films Based on Localized Surface Plasmon Resonance of Au Nanoparticles
K. Muraoka, K. Yamada, T. Shoji, H. Sugimura, N. Kitamura, and Y. Tsuboi
J. Laser Micro Nanoeng., Vol. 7, 260 - 263 (2012).
16. Reversible Photoinduced Formation and Manipulation of a Two-dimensional Closely Packed Assembly of Polystyrene Nanospheres on a Metallic Nanostructure
T. Shoji, M. Shibata, N. Kitamura, F. Nagasawa, M. Takase, K. Murakoshi, A. Nobuhiro, Y. Mizumoto, H. Ishihara, and Y. Tsuboi
J. Phys. Chem. C, Vol. 117, 2500 - 2506 (2013).
17. Plasmon-Enhanced Photoluminescence and Photocatalytic Activities of Visible-Light-Responsive ZnS-AgInS₂ Solid Solution Nanoparticles
T. Takahashi, A. Kudo, S. Kuwabata, A. Ishikawa, H. Ishihara, Y. Tsuboi, and T. Torimoto
J. Phys. Chem. C, Vol. 117, 2511 - 2520 (2013).
18. Temperature Near Gold Nanoparticles under Photoexcitation: Evaluation Using a Fluorescence Correlation Technique
H. Yamauchi, S. Ito, K. Yoshida, T. Itoh, Y. Tsuboi, N. Kitamura, and H. Miyasaka

- J. Phys. Chem. C*, Vol. 117, 8388 - 8396 (2013).
19. Excited State Characteristics of Tetracyanidonitridorhenium(V) and –technetium(V) Complexes with N-Heteroaromatic Ligands
 H. Ikeda, A. Ito, E. Sakuda, N. Kitamura, T. Takayama, T. Sekine, A. Shinohara, and T. Yoshimura
Inorg. Chem., Vol. 52, 6319 - 6327 (2013).
20. Permanent Fixing or Reversible Trapping and Release of DNA Micropatterns on a Gold Nanostructure Using Continuous-Wave or Femtosecond-Pulsed Near-Infrared Laser Light
 T. Shoji, J. Saitoh, N. Kitamura, F. Nagasawa, K. Murakoshi, H. Yamauchi, S. Ito, H. Miyasaka, H. Ishihara, and Y. Tsuboi
J. Am. Chem. Soc., Vol. 135, 6643 - 6648 (2013).
21. Resonant Excitation Effect on Optical Trapping of Myoglobin: The Important Role of a Heme Cofactor
 T. Shoji, N. Kitamura, and Y. Tsuboi
J. Phys. Chem. C, Vol. 117, 10691 - 10697 (2013).
22. Accelerating the Phase Separation in Aqueous Poly(N-isopropylacrylamide) Solutions by Slight Modification of the Polymer Stereoregularity: A Single Molecule Fluorescence Study
 T. Tada, Y. Katsumoto, K. Goossens, H. Uji-i, J. Hofkens, T. Shoji, N. Kitamura, and Y. Tsuboi
J. Phys. Chem. C, Vol. 117, 10814 - 10824 (2013).
23. Dithilene Dimetallic Molybdenum(V) Complexes Displaying Intraligand Charge Transfer (ILCT) Emission
 D. Recatalá, A. L. Gushchin, R. Llusar, F. Galindo, K. A. Brylev, M. R. Ryzhikov, and N. Kitamura
Dalton Trans., Web release on May 30, 2013 (2013).
24. Mechanical Stimulation and Solid Seeding Trigger Single-Crystal-to-Single-Crystal Molecular Domino Transformation
 H. Ito, M. Muromoto, S. Kurenuma, S. Ishizaka, N. Kitamura, H. Sato, and T. Seki
Nature Communications, Web release on June 14 (2013).
25. Synthesis and Crystal Structure of the Azide $K_4[Re_6Se_8(N_3)_6]4H_2O$: Luminescence, Redox, and DFT Investigations of the $[Re_6Se_8(N_3)_6]^{4-}$ Cluster Unit
 A. Gandubert, K. A. Brylev, T. T. Nguyen, N. G. Naumov, N. Kitamura, Y. Molard, R. Gautier, and S. Cordier
Z. Anorg. Allge. Chem., Web release on June 17 (2013).

B. 総説・解説・その他

1. アリールホウ素化合物による化学的エネルギー変換への展開
 作田 紘里

化学工業, Vol. 63, 47 - 50 (2012).

2. 光合成反応に対するプラズモニック光アンテナ効果とプラズモン光ピンセット
坪井 泰之, 利光 麻里子, 東海林 竜也
化学工業, Vol. 63, 786 - 791(2012).
3. Plasmonic Optical Tweezers Can Form Characteristic Micropatterns
Y. Tsuboi
SPIE Newsroom, 10.1117/2.1201302.004656 (2013).
4. 単一エアロゾル微小水滴のレーザー捕捉と顕微ラマン分光
石坂 昌司, 山内 邦裕, 喜多村 鼎
分析化学, Vol. 62, 361 - 367 (2013).
5. 局在表面プラズモンを用いたナノ粒子・高分子の光捕捉
東海林 竜也・坪井 泰之
レーザー研究, Vol. 41, 361-365 (2013).

C. 著書

1. レーザーを用いた蛋白質の結晶化
坪井 泰之 (分担執筆)
30 年後の化学の夢ロードマップ, 日本化学会学術研究活性化委員会編, 東京, pp. 59 (2012).

D. 招待講演

1. プラズモン光化学：貴金属ナノ構造に基づく高効率光化学とナノ粒子の光捕捉
坪井 泰之
大阪市立大学理学部談話会, 2012.5.14, 大阪
2. Plasmonic Optical Trapping and Spectroscopy of Nanoparticles on a Metallic Nanostructure
Y. Tsuboi
8th International Conference of Photoexcited Process and Application, 2012.8.15 - 20, Rochester, NY, USA
3. Novel Laser and Plasmonic Chemistry of Stimuli-responsive Polymers
Y. Tsuboi
2012 Belgium-Japan International Symposium on Polymer Science, 2012.9.9 - 12, Brussel, Belgium
4. Plasmonic Optical Trapping of Organic Polymers in Aqueous Solutions
Y. Tsuboi
Nano Sciences and Technologies 2012, 2012.10.26 - 28, 青島, 中華人民共和国
5. ナノ空間を照らすプラズモンで拓く分子科学：反応、捕捉、微細化のブレークスルー

を目指して
坪井 泰之
神戸大学理学部学術講演会, 2012.11.2, 神戸

6. Spectroscopic and Photophysical Characteristics of Triarylborane Derivatives
N. Kitamura
Hokkaido University-Nanjing University-Seoul National University Joint Symposium, 2012.12.6 - 7, Sapporo
7. Spectroscopic and Photophysical Properties of Organoboranes and Their Transition Metal Complexes
N. Kitamura
Department Seminar, National Chiao Tung University, 2012.12.21, Taiwan
8. ナノ空間を照らす局在プラズモンで拓く光化学
坪井 泰之
エクストリームフォトニクスセミナー, 2012.12.21, 東京
9. 光分子マニピュレーションを目指して：複合励起によるアプローチ
坪井 泰之
第93 日本化学会春季年会, 2013.3.22, 草津
10. 光共鳴トラップ：分子からソフトマター
坪井 泰之
第60 回応用物理学会春季学術講演会, 2013.3.27, 厚木

E. 外部資金の取得状況 (2012.4-2013.3)

喜多村 昇

基盤研究 (A) (代表) (分担者: 石坂 昌司, 作田 絵里) :
「単一コロイド・エアロゾル液滴に基づくマイクロ分析化学」

住友化学㈱ (代表) :

「熒光性金属錯体に関する研究」

坪井 泰之

科学技術振興機構・戦略的創造研究推進事業「さきがけ」(代表) :
「光アンテナにナノ粒子や分子を集める・観る・反応させる」

作田 絵里

若手研究(B) (代表) :

「平面型新規アリールホウ素化合物の構造と光化学特性に関する研究」

科学技術振興機構・戦略的創造研究推進事業さきがけ 「光エネルギーと物質変換」(代表) :

「アリールホウ素化合物による化学的光エネルギー変換への展開」

F. 受賞関係

松本 千明

第 24 回配位化合物の光化学討論会 優秀ポスター賞 (2012.8)

「アリールホウ素置換基を有するルテニウム(II)ポリピリジル錯体の低温領域における二重発光挙動」

東海林 竜也

電気学会 光・量子デバイス研究 優秀論文発表賞 (2012.9.10)

「プラズモン増強光電場を用いたナノ粒子の光捕捉と分光追跡」

Yuanyuan Kang

2012 HU – NU – SNU – NIMS/MANA Joint Symposium Poster Award (2012.12.6)

「Efficient Electron Transfer Quenching of a Novel Tricarbonyl Rhenium(I) Complexes Having an Arylborane Charge Transfer Unit by Electron Donors」

有機化学第一研究室

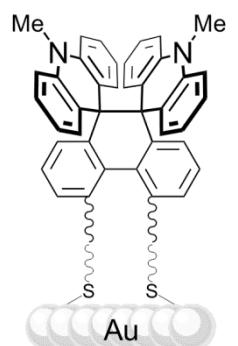
(現教員)

教授 鈴木 孝紀
准教授 藤原 憲秀
助教 上遠野 亮

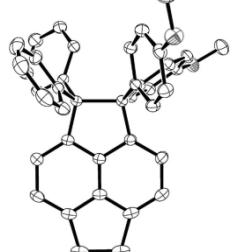
(研究概要)

鍊金術師 alchemist—卑金属を貴金属に変換する、さらには不老不死の薬を合成しようと試みた、いにしえの魔術師たちの夢は実現しなかった。しかし、彼らの非常に強い探求心と研究に対する情熱は、人類の役に立つ新物質を開発しようとする現代の化学者 chemist に脈々と受け継がれている。もちろん我々は宗教的神秘主義を信奉する魔術師ではない。科学的根拠に基づき、「昨日の不可能が、今日可能になる」よう、日夜努力している有機化学者である。

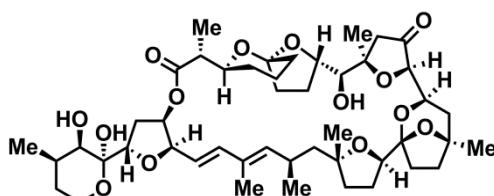
我々の扱っている有機化合物の特徴はその多様性にある。炭素同士をいくらでも長く連結できること、そして炭素原子の結合方法にいくつかの種類があることなどのために、有機分子の種類は無限であり、その数だけ性質の異なる物質が存在する。頭の中でデザインしたものを作り合成功ができるれば、どんな特性を持った有機化合物も手に入れることができるはずである。当研究室では機能性有機化合物を研究対象としている。ナノテクノロジーに供する分子素子の開発から、天然に微量しか存在しない海洋産毒物の全合成までと、その守備範囲は広い。「なぜそのような機能が発現するのか?」「どのようにしたら望む物質に変換できるのか?」これらの課題に全力を挙げて取り組んでいるのである。こうした有機化学に精通し合成法を駆使すれば、たとえ「貴金属」ができなくても、金属と同じように電気を通す有機物を得ることができる。たとえ「不老不死の薬」ができなくても、難病を治す薬や人畜無害な次世代の農薬などを、目の前のフラスコの中に創り出すことができる。



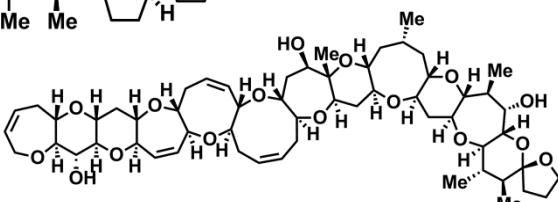
一分子レベルで動的な酸化還元応答性を示す
単一分子メモリー



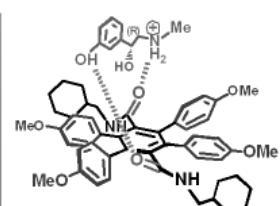
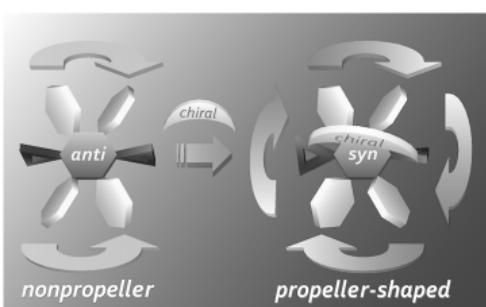
きわめて長い C-C 結合とその
特異な性質にせまる
ヘキサアリールエタン型化合物



渦鞭毛藻由来の下痢性貝毒、
ペクテノトキシン 2。強力な
癌細胞増殖抑制活性が注目さ
れている。



シガテラ食中毒の
原因物質の一つ、シガトキシン 3C。シガ
テラ毒は、1 トンの魚あたり 1 ミリグラ
ムの存在量でも強い活性を示す。



キラル分子を認識して
一方向にねじれる
プロペラ型分子レセプター

A. 原著論文

1. Stable neutral radicals based on the polyazaacene skeleton that exhibit high electrochemical amphotericity
Y. Miura, H. Chiba, R. Katoono, H. Kawai, K. Fujiwara, S. Suzuki, K. Okada and T. Suzuki
Tetrahedron Lett., Vol. 53, No. 48, 6561-6564 (2012).
2. Effects of Axle-Core, Macrocycle, and Side-Station Structures on the Threading and Hydrolysis Processes of Imine-Bridged Rotaxanes
H. Sugino, H. Kawai, T. Umehara, K. Fujiwara and T. Suzuki
Chem. Eur. J., Vol. 18, No. 43, 13722-13732 (2012).
3. Molecular gyroscope with a *trans*-cyclohexane-1,4-diimine rotor unit: isolation and characterization of a geometric isomer as a formal intermediate of hindered rotation
H. Sugino, H. Kawai, K. Fujiwara and T. Suzuki
Chem. Lett., Vol. 41, No. 1, 79-81 (2012).
4. Non-additive Substituent Effects on Expanding Prestrained C-C Bond in Crystal: X-ray Analyses on Unsymmetrically Substituted Tetraarylpyracenes Prepared by a Flow Microreactor Method
T. Suzuki, Y. Uchimura, Y. Ishigaki, T. Takeda, R. Katoono, H. Kawai, K. Fujiwara, A. Nagaki and J. Yoshida
Chem. Lett., Vol. 41, No. 5, 541-543 (2012).
5. Induced preference for axial chirality in a triarylmethylium *o,o*-dimer upon complexation with natural γ -cyclodextrin: strong ECD signaling and fixation of supramolecular chirality to molecular chirality
T. Suzuki, H. Tamaoki, K. Wada, R. Katoono, T. Nehira, H. Kawai and K. Fujiwara
Chem. Commun., Vol. 48, No. 22, 2812-2814 (2012).
6. Controlled loop and graft formations of water-soluble polymers on SAMs for the design of biomaterials surfaces
K. Yamada, R. Katoono and N. Yui
Polym. J., Vol. 44, No. 3, 286-293 (2012).
7. Total Synthesis of Thelephantin O, Vialinin A/Terrestrin A, and Terrestrins B-D
K. Fujiwara, T. Sato, Y. Sano, T. Norikura, R. Katoono, T. Suzuki and H. Matsue
J. Org. Chem. Vol. 77, No. 11, 5161-5166 (2012).
8. Hydrindacene-Based Acetylenic Macrocycles with Horizontally and Vertically Ordered Functionality Arrays
H. Kawai, T. Utamura, E. Motoi, T. Takahashi, H. Sugino, M. Tamura, M. Ohkita, K. Fujiwara, T. Saito, T. Tsuji and T. Suzuki
Chem. Eur. J. Vol. 19, No. 14, 4513-4524 (2013).
9. An Ireland-Claisen rearrangement/RCM based approach for the construction of the EF-ring of ciguatoxin 3C
K. Nogoshi, D. Domon, K. Fujiwara, N. Kawamura, R. Katoono, H. Kawai and T. Suzuki
Tetrahedron Lett. Vol. 54, No. 7, 676-680 (2013).
10. 7,7,8,8-Tetraaryl-*o*-quinodimethane Stabilized by Dibenzo Annulation: A Helical π -Electron System That Exhibits Electrochromic and Unique Chiroptical Properties
T. Suzuki, Y. Sakano, T. Iwai, S. Iwashita, Y. Miura, R. Katoono, H. Kawai, K. Fujiwara, Y. Tsuji and T. Fukushima
Chem. Eur. J. Vol. 19, No. 1, 117-123 (2013).
11. *p*-Terphenyl Derivatives from the Mushroom *Thelephora aurantiotincta* Suppress the Proliferation of Human Hepatocellular Carcinoma Cells via Iron Chelation
T. Norikura, K. Fujiwara, T. Yanai, Y. Sano, T. Sato, T. Tsunoda, K. Kushibe, A. Todate, Y. Morinaga, K. Iwai and H. Matsue

B. 総説・解説・その他

1. テレフタルアミドの構造変化に基づく動的ホスト分子によるキラリティセンシング：プロペラ型・ダブルアーム型・8の字型ホスト
上遠野亮、河合英敏、藤原憲秀、鈴木孝紀
有機合成化学協会誌, Vol. 70, No. 6, 640-650 (2012).

D. 招待講演

1. 双安定性と多重出入力機能を備えた有機エレクトロクロミズム系
鈴木孝紀
関西学院大学理工学部特別講演会, 2012.9.5
2. Total Synthesis of Pectenotoxin-2
Kenshu Fujiwara
2011 Asian Core Program Lectureship Award Lecture, 2012.11.20, National Tsing Hua University, Hsinchu, Taiwan.
3. テレフタルアミドをモチーフとした動的ホスト分子設計：キラリティセンシング
上遠野亮
若手研究者のための有機化学札幌セミナー, 2012.11.26, 札幌.

E. 外部資金の取得状況（2012.4-2013.3）

鈴木孝紀

新学術領域研究「反応集積化の合成化学 革新的手法の開拓と有機物質創成への展開」
(計画班) (代表) :
「集合化を特徴とする動的酸化還元系分子の集積合成:次元的秩序性の外部刺激制御」

藤原憲秀

基盤研究 (C) (代表) :
「有糸分裂阻害天然物ニグリカノンド類とその多様な人工類縁体の合成研究」

石垣侑祐

特別研究員奨励費 (代表) :
「長鎖アルキル基を有する酸化還元系分子の集積化：次元的秩序性の実現と外部刺激制御」

三浦洋平

特別研究員奨励費 (代表) :
「ラジカル安定化能を持つ窒素複素環をモチーフとした機能性化合物の設計と合成及び評価」

和田和久

特別研究員奨励費（代表）：

「固体表面での單一分子応答系の構築と酸化還元による機能制御」

鈴木悠記

特別研究員奨励費（代表）：

「ペクテノトキシン類の生理活性部位およびその作用機構の解明を目指した合成研究」

F. 受賞関係

内村康人

第23回基礎有機化学討論会ポスター賞（2012.9.18-21）

「非対称置換1,1,2,2-テトラアリールピラセンのフローマイクロ合成：極度に伸長したC-C結合の置換基効果」

玉置瞳美

Challenges in Advanced Chemistry of Asia ベストポスター賞(2012.12.7)

「Preparation and Properties of Dynamic Redox System Containing a Perfluorobiphenyl Skeleton」

有機化学第二研究室

(現教員)

教授 谷野 圭持

助教 吉村 文彦

(旧教員)

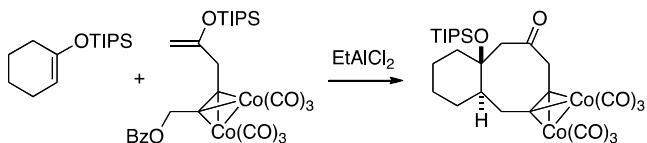
准教授 難波 康祐 (平成25年4月転出・現 徳島大学 教授)

(研究概要)

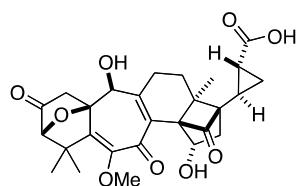
有機合成が扱う対象は、医薬・農薬や香料から色素・液晶などの機能性分子、さらにプラスチック・合成繊維などの高分子まで広範囲に及ぶ。このため有機合成化学は学術的な枠に留まらず、現代社会を根幹から支える「ものつくり」を分子レベルで先導する役割を果たしてきた。有機合成は、積木やブロックの組み立てに似ており、望みとする有機分子に到達するためには、様々な変換反応を組み合わせた「多段階合成」が必要となる。複雑な構造をもつ有機分子には、未だ合成不可能であったり、合成できても数十工程の変換反応を要するものがあり、この理由から製品化できない医薬も少なくない。目的とする有機化合物を必要な量だけ入手するためには、真に効率的な変換反応の開発と、できる限り短い合理的な合成スキームの設計が必要となる。

有機化学第二研究室では、新しい有機合成方法論、特に有機金属および遷移金属錯体を用いる高選択的変換反応を開発している。さらに、それらを基軸とする合成スキームを設計し、生理活性天然物や生物毒、生体関連物質などの全合成研究を行っている。現在の主な研究テーマとして、「有機ケイ素、有機ホウ素、および有機イオウ反応剤を用いる高立体選択的合成反応の開発」、「アセチレンジコバルト錯体を用いる環骨格構築法の開発」、「ニトリル誘導体を利用する炭素骨格形成法の開発」、「効率的窒素官能基導入法の開発とアルカロイドの全合成研究」、「アザジラクチンなど高次構造天然物の全合成研究」などを手がけている。

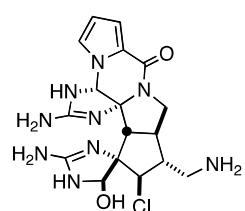
アセチレンジコバルト錯体を用いる [6+2] 型付加環化反応



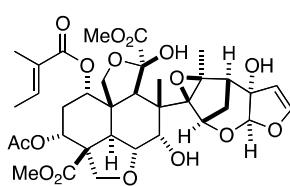
新世代の農薬として期待される
ソラノエクレビン A



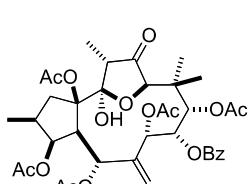
免疫抑制剤として期待される
パラウアミン



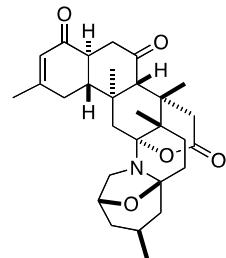
昆虫摂食阻害活性化合物
アザジラクチン



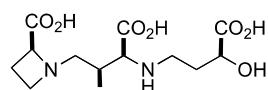
認知症治療薬として期待される
カンスイニン A



骨粗鬆症治療薬として期待される
ノルゾアンタミン



不良土壌での農耕を可能にする
ムギネ酸



A. 原著論文

1. A Small Molecule Inhibitor of p53-inducible Protein Phosphatase PPM1D
H. Yagi, Y. Chuman, Y. Kozakai, T. Imagawa, Y. Takahashi, F. Yoshimura, K. Tanino and K. Sakaguchi
Bioorg. Med. Chem. Lett., Vol. 22, No. 1, 729-732 (2012).
2. Intramolecular Conjugate Addition of α,β -Unsaturated Lactones Having an Alkanenitrile Side Chain: Stereocontrolled Construction of Carbocycles with Quaternary Carbon Atoms
F. Yoshimura, M. Torizuka, G. Mori and K. Tanino
Synlett, Vol. 23, No. 2, 251-254 (2012).
3. Hg(OTf)₂-Catalyzed Vinylogous Semi-Pinacol Rearrangement Leading to 1,4-Dihydroquinolines
K. Namba, M. Kanaki, H. Suto, M. Nishizawa and K. Tanino
Org. Lett., Vol. 14, No. 5, 1222-1225 (2012).
4. Carbon-Nitrogen Bond Formation between Allyl Silyl Ether and Hydrazide Promoted by Mercuric Triflate Catalyst
H. Yamamoto, N. Yamasaki, S. Yoshidome, I. Sasaki, K. Namba, H. Imagawa and M. Nishizawa
Synlett, Vol. 23, No. 7, 1069-1073 (2012).
5. Stereocontrolled Synthesis of Carbocyclic Compounds with a Quaternary Carbon Atom based on S_N2' Alkylation of γ,δ -Epoxy- α,β -unsaturated Ketones
F. Yoshimura, A. Kowata and K. Tanino
Org. Biomol. Chem., Vol. 10, No. 28, 5431-5442 (2012).
6. Concise [4+3] Cycloaddition Reaction of Pyrroles Leading to Tropinone Derivatives
R. Fuchigami, K. Namba and K. Tanino
Tetrahedron Lett., Vol. 53, No. 43, 5725-5728 (2012).
7. One-pot Synthesis of Highly-Fluorescent 2,5-Disubstituted-1,3a,6a-triazapentalene
K. Namba, A. Mera, A. Osawa, E. Sakuda, N. Kitamura and K. Tanino
Org. Lett., Vol. 14, No. 21, 5554-5557 (2012).
8. Synthesis of 2-Cyano-1,4-cycloheptadiene Derivatives via Divinylcyclopropane Rearrangement and Alkylation of Novel Cycloheptadienyl Anion Species
T. Yamada, F. Yoshimura and K. Tanino
Tetrahedron Lett., Vol. 54, No. 6, 522-525 (2013).
9. Transformations of 1-(Oxiranylmethyl)-1,2,3-triazoles into 2-(Oxiranylmethyl)-1,2,3-triazoles and Alkanenitriles
K. Namba, A. Osawa, A. Mera and K. Tanino
Synlett, Vol. 24, No. 2, 207-210 (2013).

B. 総説・解説・その他

1. ジャガイモシストセンチュウ化促進物質の化学合成
—環境調和型シストセンチュウ駆除剤への期待—
谷野圭持
農林水産技術研究ジャーナル, Vol. 35, No. 5, 45-48 (2012).
2. Total Synthesis of Zoanthamine Alkaloids
F. Yoshimura, K. Tanino and M. Miyashita
Acc. Chem. Res., Vol. 45, No.5, 746-755 (2012).
3. Total Synthesis of Manzacidins. An Overview and Perspective
Y. Ofune, K. Oe, K. Namba and T. Shinada
Heterocycles, Vol. 85, No.11, 2617-2649 (2012).

D. 招待講演

1. 化学の力でジャガイモを救う：農薬でない農薬の開発研究
谷野圭持
北海道大学オープンキャンパス 理学部公開講座, 2012.8.5-6, 札幌.
2. 社会に役立つ「ものづくり」としての多段階合成を求めて：シストセンチュウ化促進物質の全合成
谷野圭持
「有機合成化学を起点とするものづくり戦略」第2回ミニシンポジウム, 2012.9.28, 札幌.
3. Organic Chemistry Research on Iron Acquisition in Graminaceous Plants
Kosuke Namba
17th Malaysian Chemical Congress 2012 (17MCC), 2012.10.15-17, Kuala Lumpur, Malaysia.
4. Direct Synthesis of 1,3a,6a-Triazapentalene Derivatives and Their Interesting Fluorescent Properties
Kosuke Namba
Cambodian Malaysian Chemical Conference (CMCC), 2012.10.19-21, Siem Reap, Cambodia.
5. 社会に役立つ有機合成を求めて：シストセンチュウ化促進物質の全合成
谷野圭持
平成24年度関学化学フォーラム「有機合成化学を究める」, 2013.1.28, 三田.
6. 生物活性天然有機化合物の機能解明及び実用化を指向した実践的合成研究
難波康祐
徳島大学薬学部講演会, 2013.2.18, 徳島.
7. 発蛍光型クリック反応の開発とその革新的蛍光特性
難波康祐
大阪市立大学有機化学セミナー, 2013.3.9, 大阪.

8. 新しい縮環骨格構築法を基盤とする高次構造天然物の全合成
谷野圭持
日本化学会第93 春季年会, 2013.3.22-25, 草津.

E. 外部資金の取得状況 (2011.4-2012.3)

谷野圭持

基盤研究 (B) (代表) :
「コンパクトな多機能性官能基としてのシアノ基を活用した天然物合成」

新学術領域研究 (代表) :
「新たな集積合成手法に基づく多環性生物活性天然物の短段階全合成」

レギュラトリーサイエンス新技術開発事業 (分担) :
「ジャガイモシストセンチュウの根絶を目指した防除技術の開発と防除モデルの策定」

塩野義製薬 (株) 共同研究 (代表) :
「高次構造天然物の全合成研究」

難波康祐

基盤研究 (B) (代表) :
「微生物迅速同定の新原理:極小蛍光分子とシデロフォアの化学」

新学術領域研究 (代表) :
「アルカリ性不良土壤での農耕を目指す植物鉄輸送体のケミカルバイオロジー研究」

吉村文彦

基盤研究 (C) (代表) :
「環上に四級不斉炭素が密集した天然物の全合成研究と機能解明」

花田良輔

平成24年度特別研究員奨励費 (代表) :
「タキサンジテルペノイドの合成研究」

F. 受賞関係

谷野圭持

平成 24 年度北海道大学研究総長賞 (2013.3.15)
「Total Synthesis of Solanoeclepin A」

日本化学会 第30回学術賞 (2013.3.23)

「新しい縮環骨格構築法を基盤とする高次構造天然物の全合成」

吉村文彦

有機合成化学協会 田辺三菱製薬研究企画賞 (2013.1.24)

「 α -シアノカルバニオンの付加反応を基軸とする四級不斉炭素構築法の開発と天然物合成」

花田良輔

日本化学会第92春季年会 学生講演賞 (2012.4.12)

「高次付加環化反応を鍵とするタキサン骨格構築法」

平松孝啓

第24回万有札幌シンポジウム Best Poster 賞 (2012.7.7)

「ツビフェラールAの全合成研究」

大澤 歩

化学系学協会北海道支部 2013年冬季研究発表会優秀講演賞 (2013.2.7)

「機能性蛍光分子トリアザペンタレンの開発と応用」

有機金属化学研究室

(現教員)

教授 澤村 正也

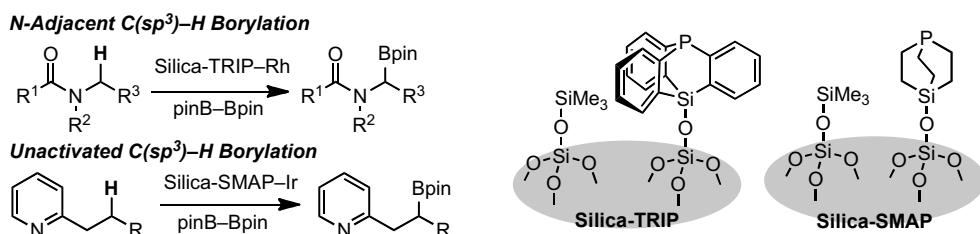
准教授 大宮 寛久

助教 岩井 智弘

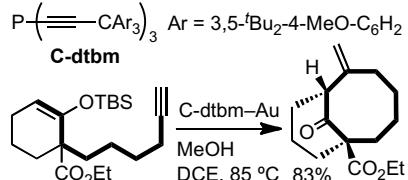
(研究概要)

当研究室は、環境負荷の小さいグリーン合成プロセスの開発を目指し、新しい遷移金属触媒の設計・合成とその合成化学への応用を研究している。2012年度の代表的成果は以下のとおり。

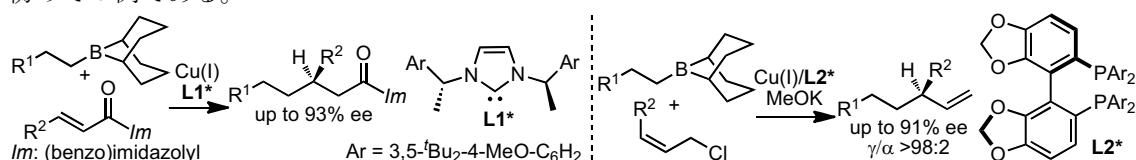
【シリカ担持ホスフィン-金属触媒による C(sp³)-H ホウ素化反応】 シリカ担持かご型ホスフィンに基づく不均一系触媒を用いることで、C(sp³)-H 結合の直接ホウ素化反応を開発した。Silica-TRIP-Rh 触媒はアミド、ウレア、2-アミノピリジン類の窒素隣接 C(sp³)-H 結合ホウ素化に、Silica-SMAP-Ir 触媒は2-アルキルピリジン類の C(sp³)-H 結合ホウ素化に有効である(論文 10,15)。第二級 C(sp³)-H 結合のホウ素化も温和な条件下で位置選択的に進行する。



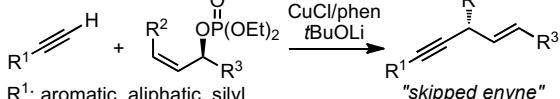
【半中空ホスフィン-金触媒による 8 員環形成】 半中空トリエチルホスフィン (**C-dtbm**) を用いるアルキニルシリルエノールエーテルの金触媒環化反応により、一般に合成困難な 8 員環カルボサイクルが得られることを見出した(論文 14)。配位子のキャビティ構造により、鎖状基質の折りたたみと続く効果的な環化が誘起されている。



【キラル銅触媒によるアルキルボランの不斉共役付加とアリルカップリング】 不斉銅(I)アルコキシド錯体触媒による 9-BBN 型アルキルボランの共役付加とアリルカップリング反応を開発した(論文 8,12)。sp³-アルキルホウ素化合物の不斉共役付加と不斉アリル位置換反応に成功した初めての例である。



【銅触媒による C-H 直接アリル化】 ヘテロアレーンや末端アルキンなど比較的酸性度の高い C-H 結合を持つ化合物を銅(I)触媒による β 位選択的アリル系クロスカップリングに直接用いる反応を開発した(論文 4,16)。ヘテロアレーンや末端アルキンの炭素原子に第 2 級アルキル基を立体選択的に直接導入できる画期的な手法である。



A. 原著論文

1. Efficient Preparation of β -Branched γ,δ -Unsaturated Esters through Copper-Catalyzed Allylic Alkylation of Ketene Silyl Acetal
D. Li, H. Ohmiya, and M. Sawamura
Synthesis, Vol. 44, No. 9, 1304–1307 (2012) (PSP Article).
2. Copper(I)-Catalyzed Allylic Substitution of Silyl Nucleophiles through Si–Si Bond Activation
H. Ito, M. Horita, and M. Sawamura
Adv. Synth. Catal., Vol. 354, No. 5, 813–817 (2012).
3. Synthesis of Conjugated Allenes through Copper-Catalyzed γ -Selective and Stereospecific Coupling between Propargylic Phosphates and Aryl- or Alkenylboronates
M. Yang, N. Yokokawa, H. Ohmiya, and M. Sawamura
Org. Lett., Vol. 14, No. 3, 816–819 (2012).
4. Regio- and Stereocontrolled Introduction of Secondary Alkyl Groups to Electron-Deficient Arenes through Copper-Catalyzed Allylic Alkylation
Y. Makida, H. Ohmiya, and M. Sawamura
Angew. Chem. Int. Ed., Vol. 51, No. 17, 4122–4127 (2012).
5. Functional Group Tolerable Synthesis of Allylsilanes through Copper-Catalyzed γ -Selective Allyl–Alkyl Coupling between Allylic Phosphates and Alkylboranes
K. Nagao, H. Ohmiya, and M. Sawamura
Synthesis, Vol. 44, No. 10, 1535–1541 (2012).
6. Practical Procedure for Copper(I)-Catalyzed Allylic Boryl Substitution with Stoichiometric Alkoxide Base
H. Ito, T. Miya, and M. Sawamura
Tetrahedron, Vol. 68, No. 17, 3423–3427 (2012).
7. Reversible 1,3-*anti/syn*-Stereochemical Courses in Copper-Catalyzed γ -Selective Allyl–Alkyl Coupling between Chiral Allylic Phosphates and Alkylboranes
K. Nagao, U. Yokobori, Y. Makida, H. Ohmiya, and M. Sawamura
J. Am. Chem. Soc., Vol. 134, No. 21, 8982–8987 (2012).
8. Enantioselective Conjugate Addition of Alkylboranes Catalyzed by a Copper–N-Heterocyclic Carbene Complex
M. Yoshida, H. Ohmiya, and M. Sawamura
J. Am. Chem. Soc., Vol. 134, No. 29, 11896–11899 (2012).
9. Synthesis of Allenylsilanes through Copper-Catalyzed γ -Selective Coupling between γ -Silylated Propargylic Phosphates and Alkylboranes
U. Yokobori, H. Ohmiya, and M. Sawamura
Organometallics, Vol. 31, No. 22, 7909–7913 (2012).
10. Rh-Catalyzed Borylation of *N*-Adjacent C(sp³)–H Bonds with a Silica-Supported

Triarylphosphine Ligand

S. Kawamorita, T. Miyazaki, T. Iwai, H. Ohmiya, and M. Sawamura
J. Am. Chem. Soc., Vol. 134, No. 31, 12924–12927 (2012).

11. Conjugate Reduction of α,β -Unsaturated Carbonyl and Carboxyl Compounds with Poly(methylhydrosiloxane) Catalyzed by a Silica-Supported Compact Phosphane-Copper Complex
S. Kawamorita, K. Yamazaki, H. Ohmiya, T. Iwai, and M. Sawamura
Adv. Synth. Cat., Vol. 354, No. 18, 3440–3444 (2012).
12. Copper-Catalyzed Enantioselective Allylic Substitution with Alkylboranes
Y. Shido, M. Yoshida, M. Tanabe, H. Ohmiya, and M. Sawamura
J. Am. Chem. Soc., Vol. 134, No. 45, 18573–18576 (2012).
13. Use of a Semihollow-Shaped Triethynylphosphane Ligand for Efficient Formation of Six- and Seven-Membered Ring Ethers through Gold(I)-Catalyzed Cyclization of Hydroxy-Tethered Propargylic Esters
H. Ito, A. Harada, H. Ohmiya, and M. Sawamura
Adv. Synth. Cat., Vol. 355, No. 4, 647–652 (2013).
14. Construction of Eight-Membered Carbocycles via Gold Catalysis with Acetylene-Tethered Silyl Enol Ethers
T. Iwai, H. Okochi, H. Ito, and M. Sawamura
Angew. Chem. Int. Ed., Vol. 52, No. 15, 4239–4242 (2013).
15. Synthesis of Primary and Secondary Alkylboronates through Site-Selective C(sp³)–H Activation with Silica-Supported Monophosphine–Ir Catalysts
S. Kawamorita, R. Murakami, T. Iwai, and M. Sawamura
J. Am. Chem. Soc., Vol. 135, No. 8, 2947–2950 (2013).
16. Copper-Catalyzed γ -Selective and Stereospecific Direct Allylic Alkylation of Terminal Alkynes: Synthesis of Skipped Enynes
Y. Makida, Y. Takayama, H. Ohmiya, and M. Sawamura
Angew. Chem. Int. Ed., Vol. 52, No. 20, 5350–5354 (2013).

B. 総説・解説・その他

1. 不活性 sp³-C–H 結合の化学変換—触媒設計によるチャレンジ
川守田 創一郎・澤村 正也
化学, 化学同人 編, Vol. 68, No. 4, pp. 72–73 (2013).

D. 招待講演

1. Design of Cooperative Catalysis with Copper and Alcoholic Brønsted Acid Site for Enantioselective Alkynylation of Aldehydes and Keto Esters

Masaya Sawamura

BIT's 3rd Annual World Congress of Catalytic Asymmetric Synthesis-2012, 2012.5.12–14,
Beijing, China.

2. Enantioselective Metal Catalysis with Cooperative Hydrogen Bonds in Protic Solvents:
Copper-Catalyzed Carbonyl Alkyneylation with Terminal Alkynes
Masaya Sawamura
2012 Hokkaido University & Peking University Joint Symposium on Organic and Organometallic Chemistry, 2012.7.17, Hokkaido.
3. Site Selective Borylation of Unactivated Internal C(sp³)-H Bonds Catalyzed by Rh or Ir Complexes with Silica-Supported Monophosphine Ligands
Ryo Murakami, Soichiro Kawamorita, Tomohiro Iwai, and Masaya Sawamura
The 7th International Conference on Cutting-Edge Organic Chemistry in Asia, 2012.12.11–14,
Nanyang Technological University, Singapore.
4. Development of Highly-Controlled Allylic Bond Formation Reactions
Hiroyuki Ohmiya
The 1st FCC International Symposium ~Next Generation of Molecular Chemistry~, 2013.2.22,
Hokkaido.
5. Iridium-Catalyzed Additions of Acid Chlorides to Alkynes without Decarbonylation
Tomohiro Iwai
Reaxys PhD Prize 2012 Symposium, 2012.8.19–20, Pennsylvania Convention Center, USA.
6. 遷移金属触媒による位置および立体制御されたアリルーアリールカップリング反応
槙田 祐輔
第44回有機金属若手の会 夏の学校, 2012.7.11–13, 富士吉田市

E. 外部資金の取得状況 (2012.4–2013.3)

澤村 正也

JST 先導的物質変換領域 ACT-C (代表) :

「量子シミュレーションに基づく不斉C–H活性化触媒の開発」

挑戦的萌芽研究 (代表) :

「小分子フォールディングによる中員環合成」

新学術領域研究 (代表) :

「シリカ担持配位子をプラットホームとする遷移金属触媒の集積化」

JST戦略的創造研究推進事業 CREST (分担) (代表 : 永島 英夫) :

「有機合成用鉄触媒の高機能化」

大宮 寛久

若手研究 (A) (代表) :

「機能分子合成を指向した化学選択的炭素-炭素結合形成反応の開発」

公益財団法人上原記念生命科学財団 研究奨励金 (代表) :

「銅触媒によるアルキルホウ素化合物の炭素-炭素結合形成反応の開発」

岩井 智弘

研究活動スタート支援 (代表) :

「多点固定化による金属錯体の構造制御と触媒機能」

川守田 創一郎

特別研究員奨励費 :

「固相担持ホスフィン配位子を用いた特異的反応場形成と触媒反応への応用」

楳田 祐輔

特別研究員奨励費 :

「遷移金属触媒による高選択的アリルカップリング反応の開発」

F. 受賞関係

澤村 正也

2012 Asian Core Program Lectureship Award (2012.12.17)

「Site Selective Borylation of Unactivated Internal C(sp³)-H Bonds Catalyzed by Rh or Ir Complexes with Silica-Supported Monophosphine Ligands」

岩井 智弘

第29回井上研究奨励賞 (2013.2.4)

「イリジウム錯体触媒を用いるカルボニル化合物の高効率分子変換反応」

長尾 一哲

第24回万有札幌シンポジウム Best Poster賞 (2012.7.7)

「銅触媒によるキラルリン酸アリル類とアルキルボランの立体分岐型カップリング反応」

川守田 創一郎

第59回有機金属化学討論会 ポスター賞 (2012.10.17)

「シリカ担持トリアリールホスフィン-Rh触媒による窒素隣接C(sp³)-H結合のホウ素化反応」

有機反応研究室

(現教員)

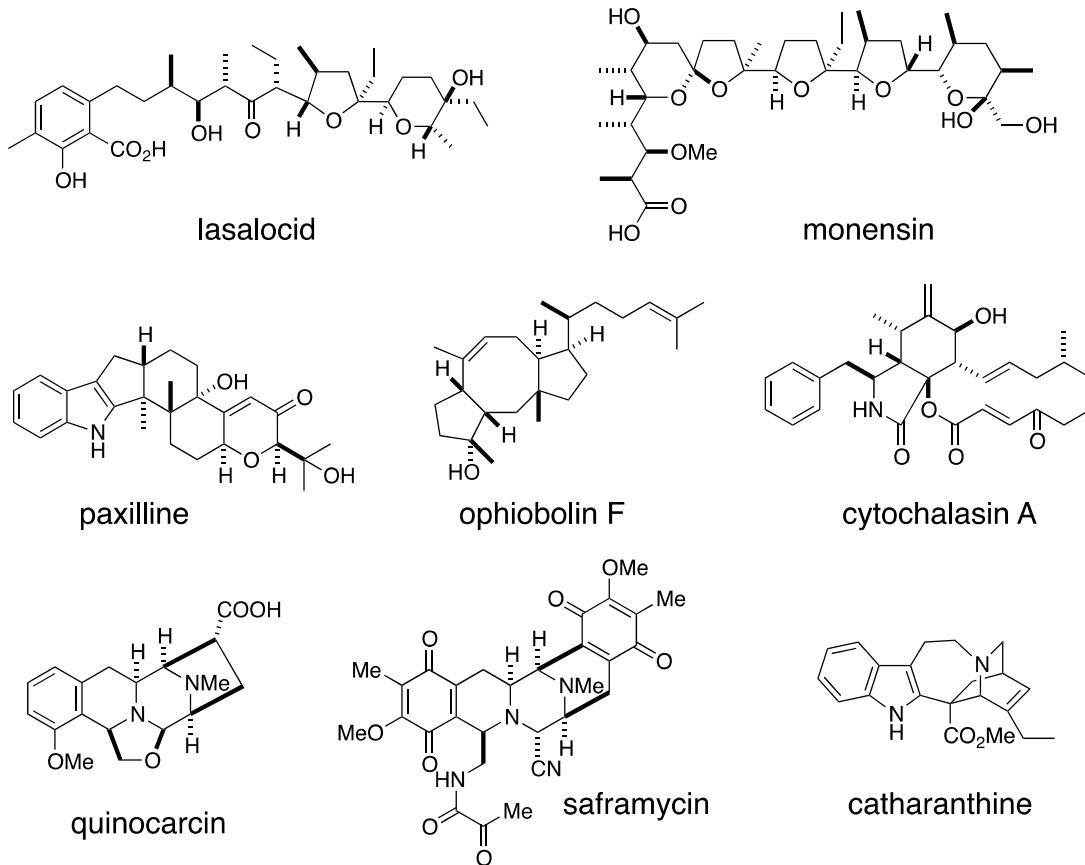
教授 及川 英秋
准教授 大栗 博毅
助 教 南 篤志

(研究概要)

天然には多種多様な二次代謝産物が存在するが、その複雑な構造がいかにして合成されるか（合成）を検討し、新規酵素反応を追い求めている。更に、これら生合成酵素の反応機構を解き明かし、有機合成に堪えるような触媒を作り出すことを目指している。

複雑な骨格を有する天然物の骨格構築機構の解明と酵素的全合成

ポリエーテル系抗生物質 lasalocid A 生合成研究では、エポキシ化酵素 Lsd18 が 2 カ所のオレフィンに対する連続的かつ立体選択的なエポキシ化反応を触媒することを明らかにした。また、エーテル環形成反応を触媒するエポキシド加水分解酵素 Lsd19 の立体構造解析に成功し、その反応機構の詳細が明らかになった (*Nature*, 2012)。また、糸状菌由来二次代謝産物の生合成に関わる複数の酵素を麹菌内で異種発現するための方法論を確立し、pasplillin の酵素的全合成及び cytochalasin A の骨格構築機構を解明した。また、機能未知遺伝子の探索と機能解析により、新規二機能性セスタテルペン合成酵素 AcOS の同定に成功した。抗腫瘍性環状ペプチドである quinocarcin や cyanocyclin の生合成研究においても、特徴的な骨格構築機構に対する基礎的知見を得た。また、多環式アルカロイドの生合成経路を有機合成化学的に再構築するアプローチを開発し、共通の中間体から五種類の天然型／非天然型骨格群を系統的に合成することに成功した。



A. 原著論文

1. Reconstitution of Biosynthetic Machinery for Indole-Diterpene Paxilline in *Aspergillus oryzae*.
K. Tagami, C. Liu, A. Minami, M. Noike, T. Isaka, S. Fueki, Y. Shichijo, H. Toshima, T. Gomi, T. Dairi, and H. Oikawa
J. Am. Chem. Soc., Vol. 135, No. 4, 1260-1263 (2013).
2. Sequential [6+2], [2+2], and [3+2] Annulations for Rapid Assembly of Multiple Fragments.
V. Mahendar, H. Oikawa, and H. Oguri
Chem. Commun., Vol. 49, No. 23, 2299-2301 (2013).
3. Biosynthetic Assembly of Cytochalasin Backbone.
R. Fujii, A. Minami, K. Gomi, and H. Oikawa
Tetrahedron Lett., Vol. 54, No. 23, 2999-3002 (2013).
4. Identification of Ophiobolin F Synthase by Genome Mining Approach: A Sesterterpene Synthase from *Aspergillus clavatus*.
R. Chiba, A. Minami, K. Gomi, and H. Oikawa
Org. Lett., Vol. 15, No. 3, 594-597 (2013).
5. Parallel and Four-Step Synthesis of Natural Product-Inspired Scaffolds through Modular Assembly and Divergent Cyclization.
H. Oguri, H. Mizoguchi, H. Oikawa, A. Ishiyama, M. Iwatsuki, K. Otoguro, and S. Omura
Beilstein J. Org. Chem., Vol. 8, 930-940 (2012).
6. Hg(OTf)₂-Catalyzed Direct Vinylation of Tryptamines and Versatile Applications for Tandem Reactions.
H. Mizoguchi, H. Oguri, and H. Oikawa
Org. Biomol. Chem., Vol. 10, No. 21, 4236-4242 (2012).
7. Sequential Enzymatic Epoxidation Involved in Polyether Lasalocid Biosynthesis.
A. Minami, M. Shimaya, G. Suzuki, A. Migita, S.S. Shinde, K. Sato, K. Watanabe, T. Tamura, H. Oguri, and H. Oikawa
J. Am. Chem. Soc., Vol. 134, No. 17, 7246-7249 (2012).
8. Structure Analysis of Geranyl Pyrophosphate Methyltransferase and the Proposed Reaction Mechanism of SAM-dependent C-methylation.
O. Ariyawutthiphian, T. Ose, A. Minami, S. S. Sinde, M. Tsuda, Y. G. Gao, M. Yao, H. Oikawa, and I. Tanaka
Acta Cryst., Vol. D68, 1558-1569 (2012).
9. Enzymatic Catalysis of Anti-Baldwin Ring Closure in Polyether Biosynthesis
K. Hotta, X. Chen, R.S. Paton, A. Minami, H. Li, K. Swaminathan, I.I. Mathews, K. Watanabe, H. Oikawa, K.N. Houk, and C.Y. Kim
Nature, Vol. 483, 355-359 (2012).

B. 総説・解説・その他

1. Pictet-Spenglerase Involved in Tetrahydroisoquinoline Antibiotic Biosynthesis.
K. Koketsu, A. Minami, K. Watanabe, H. Oguri, and H. Oikawa
Curr. Opin. Chem. Biol., Vol. 16, No. 1-2, 142-149 (2012).
2. The Pictet-Spengler Mechanism Involved in the Biosynthesis of Tetrahydroisoquinoline Antitumor Antibiotics: Novel Function of Non-ribosomal Peptide Synthetase.
K. Koketsu, A. Minami, K. Watanabe, H. Oguri, and H. Oikawa
Methods in Enzymology, Vol. 516, 79-98 (2012).
3. イオノフォアポリエーテル生合成における骨格構築機構：酵素的エポキシド開環反応によって多数のエーテル環を効率的に構築
南 篤志、及川英秋
化学と生物、Vol. 50, 236-237 (2012).

D. 招待講演

1. Design and Expedition Synthesis of Natural Product-Inspired Multi-cyclic Scaffolds: Strategies for Fragment Assembly and Skeletal Diversification
Hiroki Oguri
第93日本化学会春季年会 有機化学ディビジョン アジア国際シンポジウム, 2013.3.24, 立命館大学びわこ・くさつキャンパス, 滋賀.
2. 微生物代謝産物の生合成機構の解明および全生合成
及川英秋
平塚シンポジウム「ケミカルバイオロジー最前線」, 2013.3.9, 神奈川大学湘南ひらつかキャンパス, 平塚.
3. Chemical Evolution of Natural Products through Generation of Skeletal Variations
Hiroki Oguri
Asian Chemical Biology Initiative 2013 Bangkok Meeting, 2013.1.27, Bangkok, Thailand.
4. 高次構造天然物の官能化・多様化・機能化を目指した迅速合成プロセスの開発
大栗博毅
塩野義製薬(株)医薬研究センター講演会, 2013.1.10, 塩野義製薬医薬研究センター, 大阪.
5. 生合成マシナリーの再構築による天然物の生産と生合成機構の解析
及川英秋
新学術領域研究「生合成マシナリー：生物活性物質構造多様性創出システムの解明と制御」第四回公開シンポジウム, 2012.12.7-8, 東京.
6. Versatile Strategy on Total Biosynthesis of Fungal Natural Products
Hideaki Oikawa
17th Malaysian Chemical Congress (17MCC), 2012.10.15-17, Kuala Lumpur, Malaysia.

7. 3D-Fragment Assemblies on Natural Product-Inspired Scaffolds
Hiroki Oguri
Queenstown Molecular Biology Meetings 2012: Chemical Biology and Drug Discovery,
2012.8.27, Queenstown, New Zealand.
8. Reaction Mechanism on Enzymatic Polyether Formation
Hideaki Oikawa
2012 Hokkaido University & Peking University Joint Symposium of Organic and Organometallic Chemistry, 2012.7.17, Sapporo, Japan.
9. Recent Progress on Biosynthesis of Fungal and Bacterial Metabolites
Hideaki Oikawa
9th Asia-Pacific Marine Biotechnology Conference (APMBC2012), 2012.7.13-16, Kochi, Japan.
10. Recent Progress on Biosynthesis of Fungal and Bacterial Metabolites
Hideaki Oikawa
International Conference of Natural Products Biosynthesis (ICNPB) 8th U.S.-Japan Seminar on the Biosynthesis of Natural Products: "Enzymology, Structural Biology, and Drug Discovery".
2012.6.17-22. Awaji Shima, Japan.
11. Unique C-Methylation of Prenyl Diphosphate in Terpenoid Biosynthesis
Atsushi Minami
International Conference of Natural Products Biosynthesis (ICNPB) 8th U.S.-Japan Seminar on the Biosynthesis of Natural Products: "Enzymology, Structural Biology, and Drug Discovery".
2012.6.17-22. Awaji Shima, Japan.
12. 骨格改変合成：高次構造化合物群の設計と迅速合成
大栗博毅
第二回 有機分子構築法夏の勉強会, 2012.5.19, ラフォーレ蔵王, 宮城.
13. 生合成マシナリーによる天然物多様性創出機構の解明と制御
及川英秋
生命有機化学講演会, 2012.3.16, 京都大学農学部総合館, 京都.
14. Expeditious Synthesis of Natural Product Analogs: Systematic Generation of 3D-Structural Diversity
Hiroki Oguri
Asian Chemical Biology Initiative 2012 Hanoi Meeting, 2012.2.25, Hanoi, Vietnam.
15. Organic Synthesis Learned from Nature
Hideaki Oikawa
The 5th GCOE International Symposium "Green & Sustainable Chemistry for Next Generation",
2012.2.21-22, Sapporo, Japan.

E. 外部資金の取得状況 (2012.4–2013.3)

及川英秋

新学術領域研究（代表）：
「生合成マシナリー研究の総括」

新学術領域研究（代表）（分担者：南 篤志）：
「抗ガン剤生合成マシナリーの再構築および多様性創出機構の解明」

大栗博毅

基盤研究(B)（代表）：
「天然物類似低分子群の迅速合成・構造多様化と細胞機能制御」

挑戦的萌芽研究（代表）：
「生体高分子を鋳型とした大環状リガンド創製と分子進化」

JST-JICA 地球規模課題対応 国際科学技術協力事業 開発途上国ニーズを踏まえた感染症対策研究（分担）（代表：鈴木定彦）：
「結核およびトリパノソーマ症の新規診断法・治療法の開発」

共同研究 塩野義製薬（代表）：
「多様性指向型合成を用いた新規生理活性低分子の合成研究」

溝口玄樹

平成24年度特別研究員奨励費（代表）：
「インドールアルカロイドの短段階全合成と環化モード制御による構造多様化」

比留間貴久

平成24年度特別研究員奨励費（代表）：
「抗マラリア剤アルテミシニンに類似した低分子群の短段階合成と構造多様化」

藤居瑠彌

平成24年度特別研究員奨励費（代表）：
「生合成遺伝子の汎用的異種発現による糸状菌ポリケタノイド合成酵素の触媒機構の解明」

F. 受賞関係

南 篤志

第 54 回天然有機化合物討論会奨励賞 (2012. 9. 20)
「イオノフォアポリエーテル生合成マシナリーの解明」

溝口玄樹

第 102 回有機合成シンポジウム優秀ポスター賞 (2012. 11. 9)
「骨格改変戦略によるインドールアルカロイド類の迅速合成」

生物化学研究室

(現教員)

教授 坂口 和靖
准教授 今川 敏明
助教 中馬 吉郎
特任助教 小笠原慎治 (平成 25 年 2 月着任)

(研究概要)

生命科学における生物化学のもっとも重要なテーマのひとつは、『"化学反応"の集積がいかにして"生命"となりうるか』の解明にあり、この鍵となるものが『極めて多様なタンパク質の特異的な認識に基づく機能の厳密な制御』である。生物化学研究室では、これらを解明することを目指して、細胞周期制御因子として最も重要な癌抑制タンパク質 p53 および PPM1D ホスファターゼをターゲットとして研究を推進している。

【癌抑制タンパク質 p53】

癌抑制タンパク質 p53 は、放射線・紫外線・発癌物質によって引き起こされる DNA 損傷などの遺伝毒性ストレスによる細胞の周期停止およびアポトーシス誘導において中心的な役割を果たしている。p53 はホモ四量体を形成しており、この四量体形成は p53 癌抑制機能に必須である。

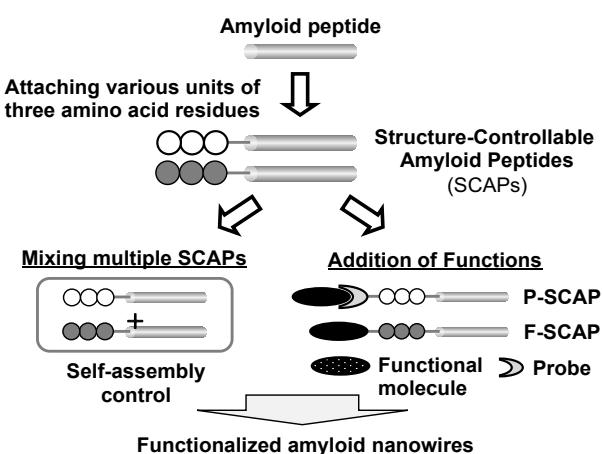
当研究室では、四量体形成ドメイン変異による p53 の不活性化機構の解析を行い、これをモデル系として用い、『変異による構造不安定化とタンパク質機能不全を介した細胞癌化の閾値が小さい』ことを提案している。さらに、生細胞における四量体形成の調節機構と多様な p53 標的遺伝子の転写に対する精密な調節機構の解明を進めている。また、四量体形成ドメインペプチドによるヘテロオリゴマー化を介した内因性 p53 タンパク質の機能制御法の開発を実施している。

【PPM1 ホスファターゼファミリー】

タンパク質のリン酸化は、生体内シグナル伝達において中心的役割を果たしている。ストレス応答性 PPM1 ホスファターゼの異常は、癌を含む様々な疾患と関連することが報告されており、抗癌剤開発や疾患メカニズム解明の有望なターゲットとなっている。当研究室では、p53 誘導性ホスファターゼ PPM1D の過剰発現が、核小体形成や染色体分離の異常を引き起こす新規発癌メカニズムを明らかにしている。さらに、ヒト由来 PPM1 ファミリーについて、基質認識機構と生体内機能の網羅的な解明に取り組んでいる。

【ペプチド自己組織化を基盤とした高機能性ナノマテリアルの開発】

特定のペプチドは、フォールディングおよび自己組織化により特有の立体構造をとる。当研究室では、アミロイド線維形成ペプチド SCAP を用いた混合 SCAP 法による、機能性ナノワイヤーの新規創製法を開発した。また、バイオミネラリゼーションペプチドの多量体化・立体的配向化による、金属ナノ粒子の構造制御を実施している。



混合 SCAP 法による機能性ナノワイヤー形成

A. 原著論文

1. T. Sakaguchi, J. I. Janairo, Y. Chuman, K. Hara, A. Fukuoka, and K. Sakaguchi : Silver nanocrystals formed by oligemic peptide biomineratization via p53 tetramerization domain, *Peptide Sci.*, Vol. 2012, 57-58 (2013).
2. Y. Shirahata, Y. Chuman, R. Iwamuro, J. I. Janairo, Y. Kiyota, H. Yagi, and K. Sakaguchi : Analysis of substrate preference of human PPM1 type Ser/Thr, *Peptide Sci.*, Vol. 2012, 403-404 (2013).

C. 著書

1. Tetramer Stability and Functional Regulation of Tumor Suppressor Protein p53, R. Kamada. *Springer Theses, Recognizing Outstanding Ph.D. Research*, p1-72, Springer-Verlag, Japan (2012).

D. 招待講演

1. Biomineratization and nanoparticle arrangement via peptide self-assembly, K. Sakaguchi
Polish-Japanese Seminar, 2012.9.3-6, Kraków (Poland).
2. Control of Biomineratization and Nanoparticle Arrangement via Peptide Self-assembly
K. Sakaguchi
14th Akabori Conference, 2012.9.10-14, Niseko (Japan).
3. Biomineratization and nanoparticle arrangement by Oligomeric Peptides
K. Sakaguchi
Cambodian Malaysian Chemical Conference 2012, 2012.10.19-21, Siem Reap (Cambodia).

E. 外部資金の取得状況（2012.4-2013.3）

坂口和靖

- 基盤研究（B）（代表）（分担者：今川敏明、中馬吉郎）：
「癌抑制タンパク質p53の多量体化と配向化を基盤とした生物イベント制御と機能解明」
挑戦的萌芽研究（代表）：
「iPS細胞の樹立効率化のためのヘテロオリゴマーを介した癌抑制タンパク質p53阻害」

中馬吉郎

- 基盤研究（C）（代表）（分担者：坂口和靖）：
「PPM1Dホスファターゼ過剰発現癌細胞における染色体分配制御の破綻と分子基盤解明」

坂井公紀

平成24年度特別研究員奨励費（代表）：

「アミロイドの自己組織化に基づく機能化ナノワイヤーの形成制御」

坂口達也

平成24年度特別研究員奨励費（代表）：

「多量体化と配向化を基盤としたバイオミネラリゼーションによる無機ナノ材料の構造制御」

F. 受賞関係

Jose Isagani Belen JANAIRO

日本化学会第93春季年会（2013）学生講演賞（2013.4.18）

「p53四量体形成ドメインとバイオミネラリゼーション配列の融合によるパラジウムナノ粒子の効果的な構造制御」

平成24年度夏季日本化学会北海道支部 優秀講演賞（2012.10.18）

「Formation of palladium nanoparticles by oligomeric biomineratization peptide via p53 tetramerization domain」

小境夕紀

第49回日本生化学会北海道支部例会 優秀講演賞（2012.7.20）

「PPM1Dホスファターゼの過剰発現による核小体タンパク質Nucleophosminのリン酸化異常」

坂口達也

第49回ペプチド討論会 若手口頭発表優秀賞（Good Stone Award）（2012.11.8）

「Silver nanocrystals formed by oligomeric biomineratization peptide via p53 tetramerization domain」

清田雄平

第49回日本生化学会北海道支部例会 優秀ポスター賞（2012.7.20）

「PPM1Dホスファターゼの特異的ループおよびC末端ドメインの酵素活性への影響」

白幡祐貴子

第49回ペプチド討論会 優秀ポスター賞（2012.11.8）

「Analysis of substrate preference of human PPM1 type Ser/Thr phosphatases」

生物有機化学研究室

(現教員)

教授 村上 洋太
准教授 高橋 正行
助教 中富 晶子
助教 高畠 信也

(研究概要)

細胞内でおこる生命現象は核酸やタンパク質などの生体機能分子の複雑な相互作用ネットワークにより担われている。我々はその相互作用ネットワークを分子レベルで理解したいと考え、いくつかの生命現象に着目して解析を進めている。

【ヘテロクロマチンの形成と機能制御】

ヘテロクロマチンは遺伝情報発現の抑制や染色体の維持を通して細胞分化や遺伝情報維持にかかる重要な高次クロマチン構造である。多数の因子が関与するヘテロクロマチンの形成と機能の全貌は未だ明らかではない。我々は分子遺伝学的手法や生化学的手法を用いてヘテロクロマチンに関与する様々な因子を同定しその機能を解析してきた。最近では RNA 干渉に依存したヘテロクロマチンに着目し、新規因子の解析から「核膜近傍でのヘテロクロマチン形成場」の存在を提唱した。現在はヘテロクロマチン内で転写される non-coding RNA の機能・動態・運命決定に関わる分子機構を中心に解析を進め、転写メディエータ複合体の関与（下図）や RNA ポリメラーゼ II の CTD リン酸化による制御機構の解明など成果を上げている。さらに、ゲノム全体におけるクロマチン制御機構についても研究対象を広げつつある。

【細胞形態の変化と維持の分子機構】

ミオシン II はアクチン纖維を動かすことによって細胞の形態を変化させることができる。また、変化した細胞の形態を維持し続けることもミオシン II の重要な働きである。我々はミオシン IIA とミオシン IIB が細胞の形態形成において役割分担をしている可能性に着目し、それらの機能を明らかすることを目的とし、タンパク質化学及び細胞生物学的手法により研究を進めている。最近ミオシン II の構造変化による制御機構を明らかにした。

【細胞内 Ca^{2+} シグナル伝達とカルシニューリン制御機構】

Ca^{2+} /カルモジュリン依存性脱リン酸化酵素であるカルシニューリンは、 Ca^{2+} シグナルを介した種々の細胞内シグナル伝達経路で重要な働きを担う。特にカルシニューリン結合蛋白質に着目し、精子形成への関与が推察される CaNBP75 の機能を追究すると共に、ダウン症候群に関与する RCAN1 に着目し、これらによるカルシニューリンの機能制御分子機構の解明を目指している。

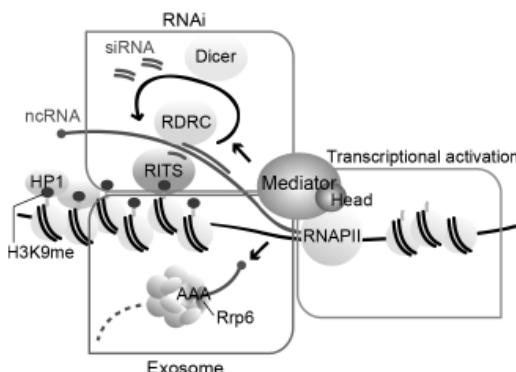


図 1. 転写のメディエータはヘテロクロマチンにおいてnon-coding RNA (ncRNA)の転写を制御するほかにRNAi系およびExosome系といったRNA分解に共役したヘテロクロマチン形成にも関与する。

A. 原著論文

1. DNA-RNA hybrid formation mediates RNAi-directed heterochromatin formation.
M. Nakama, K. Kawakami, T. Kajitaini, T. Urano and Y. Murakami
Genes Cells, Vol. 17, 218-233 (2012).
2. Ran and calcineurin can participate collaboratively in the regulation of spermatogenesis in scallop.
H. Hino, K. Arimoto, M. Yazawa, Y. Murakami and A. Nakatomi
Mar. Biotechnol., Vol. 14, 479-490 (2012).
3. Enucleation of human erythroblasts involves non-muscle myosin IIB.
K. Urukawa, Y-M. Guo, M. Takahashi, M. Hirokawa, Y. Michishita, M. Nara, H. Tagawa, N. Takahashi, A. Komatsuda, W. Nunomura, Y. Takakuwa and K. Sawada
Blood, Vol. 119, 1036-1044 (2012).
4. Heterochromatin protein 1 homologue Swi6 acts in concert with Ers1 to regulate RNAi-directed heterochromatin assembly.
A. Hayashi, M. Ishida, R. Kawaguchi, T. Urano, Y. Murakami and J-I. Nakayama
Proc. Natl. Acad. Sci. USA, Vol. 109, 6159-6164 (2012).
5. A novel RNAi protein, Dsh1, assembles RNAi machinery on chromatin to amplify heterochromatic siRNA.
K. Kawakami, A. Hayashi, J-I. Nakayama and Y. Murakami
Genes Dev., Vol. 26, 1811-1824 (2012).
6. Specific conformation and Ca^{2+} -binding mode of yeast calmodulin: insight into evolutionary development.
K. Nakashima, H. Ishida, A. Nakatomi and M. Yazawa
J. Biochem., Vol. 152, 27-35 (2012).
7. Nonmuscle myosin II folds into a 10S form via two portions of tail for dynamic subcellular localization.
T. Kiboku, T. Katoh, A. Nakamura, A. Kitamura, M. Kinjo, Y. Murakami and M. Takahashi
Genes Cells, Vol. 18, 90-109 (2013).

D. 招待講演

1. Versatile regulation of heterochromatin structure-function by a jmjC-domain protein, Epe1 in fission yeast
村上洋太
第35回日本分子生物学会年会シンポジウム 2012.12.12, 福岡.
2. A novel RNAi protein, Dsh1, assembles RNAi machinery on chromatin to amplify heterochromatic siRNA
村上洋太
第30回染色体ワークショッピング・第11回核ダイナミクス研究会, 2012.12.20, 淡路.

3. 非筋細胞ミオシンIIの細胞内ダイナミクス
高橋正行
北海道大学ニコンイメージングセンター開所記念講演会、2012.8.30, 札幌.

E. 外部資金の取得状況（2012.4–2013.3）

村上洋太

新学術領域研究（代表）：
「非コードRNAに制御されるヘテロクロマチン形成場の解析」

高橋正行

基盤研究(C)（代表）：
「2型ミオシンアイソフォームの細胞内動態制御の分子基盤」

高畠信也

若手研究(B)（代表）：
「ヘテロクロマチン形成・維持に果たすヒストンシャペロンの役割に関する研究」

浅沼高寛

特別研究員奨励費：
「遺伝子サイレンシングにおける新規スプライシング関連因子の機能解析」

触媒化学研究センター 物質変換化学研究部門

(現教員)

教授 福岡 淳
准教授 原 賢二
助教 小林 広和

(研究概要)

当部門では、分子レベルで設計した固体触媒を再生可能資源の変換反応の開発に応用しています。一例として、非食料の植物バイオマス（セルロース、ヘミセルロース、リグニン）を分解して、糖化合物や芳香族化合物などの有用化学品に変換する固体触媒の研究を進めています（図1）。最近、セルロースを単純な活性炭と混合粉碎することによって、非常に低濃度の塩酸中でグルコースを高収率で得る手法を開発しました（図2）。炭素触媒のさらなる高活性化ならびに作用機構の解明をめざしています。

また、当研究室では、メソポーラスシリカ担持白金触媒 Pt/MCM-41 が非常に高い効率でエチレンを除去することを見出しました。この触媒系では、0°Cの低温下においても 50ppm という低濃度のエチレンが完全に除去されること、加熱によって触媒の繰り返し利用が可能であることを確認しました（図3）。反応機構の解明や他の揮発性有機化合物(VOC)を除去する触媒の開発を行っています。また、非白金酸化物系の燃料電池触媒の作用機構や触媒機能を種々の分光学的手法や触媒化学的アプローチによって解明しようとしています。

さらに、構造が規定された表面上に緻密に設計を施した金属錯体を精密に集積することによって特異な触媒反応場を構築する手法の開発も行っています。例えば、規則性メソポーラス有機シリカの表面上で分子レベルの設計に基づいた金属錯体形成を行い、構造の特異性を活用した新規な活性化機構による分子変換反応場の創出を目指しています。また、平滑な金表面上に高密度に金属錯体を集積することによって特異な触媒機能の発現を試みています（図4）。

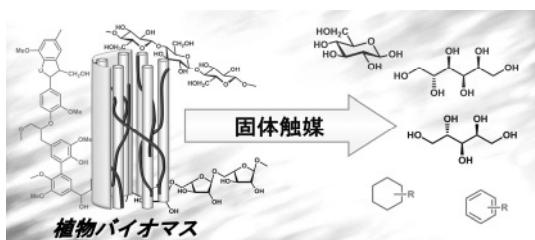


図1. 固体触媒による木質バイオマスの選択的な分解

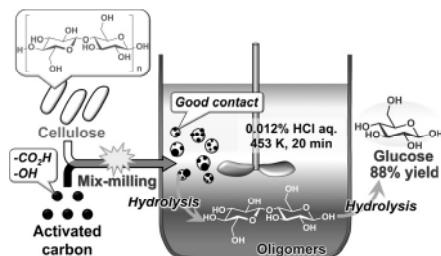


図2. 単純な活性炭との混合粉碎によるセルロースからグルコースへの高収率変換

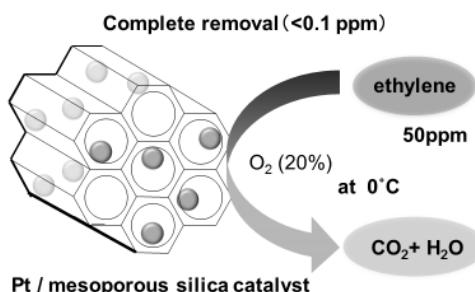


図3. メソポーラスシリカ担持白金触媒による微量エチレンの低温酸化除去

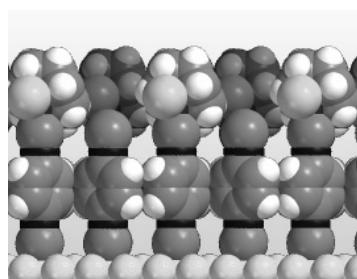


図4. 金表面上に形成した单分子層触媒

A. 原著論文

1. Low-Temperature Oxidation of Ethylene over Platinum Nanoparticles Supported on Mesoporous Silica
C. Jiang, K. Hara and A. Fukuoka
Angew. Chem. Int. Ed., Vol. 52, 6265–6268 (2013).
2. High-Yielding One-Pot Synthesis of Glucose from Cellulose Using Simple Activated Carbons and Trace Hydrochloric Acid
H. Kobayashi, M. Yabushita, T. Komanoya, K. Hara, I. Fujita and A. Fukuoka
ACS Catal., Vol. 3, 581-587 (2013).
3. Simultaneous formation of sorbitol and gluconic acid from cellobiose using carbon-supported ruthenium catalysts
T. Komanoya, H. Kobayashi, K. Hara, W.-J. Chun and A. Fukuoka
J. Energy Chem., Vol.22, 290-295 (2013).
4. Phase Change of Nickel Phosphide Catalysts in the Conversion of Cellulose into Sorbitol
P. Yang, H. Kobayashi, K. Hara and A. Fukuoka
ChemSusChem, Vol. 5, 920-926 (2012).
5. Selective and Efficient Silylation of Mesoporous Silica: A Quantitative Assessment of Synthetic Strategies by Solid-State NMR
K. Hara, S. Akahane, J.W. Wiench, B.R. Burgin, N. Ishito, V.S.-Y. Lin, A. Fukuoka and M. Pruski
J. Phys. Chem. C, Vol. 116, 7083-7090 (2012).
6. Intrinsic Catalytic Role of Mesoporous Silica in Preferential Oxidation of Carbon Monoxide in Excess Hydrogen
S. Huang, K. Hara and A. Fukuoka
Chem. Eur. J., Vol. 18, 4738-4747 (2012).
7. Polyhydroxyalkanoates production from cellulose hydrolysate in Escherichia coli LS5218 with superior resistance against 5-hydroxymethylfurfural
J.M. Nduko, W. Suzuki, K. Matsumoto, H. Kobayashi, T. Ooi, A. Fukuoka and S. Taguchi
J. Biosci. Bioeng., Vol. 113, 70-72 (2012).
8. Palladium(II)-exchanged hydroxyapatite-catalyzed Suzuki-Miyaura-type cross-coupling reactions with potassium aryltrifluoroborates
Y. Masuyama, Y. Sugioka, S. Chonan, N. Suzuki, M. Fujita, K. Hara and A. Fukuoka
J. Mol. Catal. A: Chem., Vol. 352, 81-85 (2012).
9. 1-Butanol synthesis from ethanol over strontium phosphate hydroxyapatite catalysts with various Sr/P ratios
S. Ogo, A. Onda, Y. Iwasa, K. Hara, A. Fukuoka and K. Yanagisawa
J. Catal., Vol. 296, 24-30 (2012).

B. 総説・解説・その他

1. Conversion of lignocellulose into renewable chemicals by heterogeneous catalysis
H. Kobayashi, H. Ohta and A. Fukuoka
Catal. Sci. Technol., Vol. 2, 869-883 (2012).
2. バイオマスリファイナリーの新展開—触媒法バイオマス変換による化学品合成
駒野谷将, 福岡 淳
化学, Vol.67 (12), 66-67 (2012)
3. セルロースの解重合・水素化による化学品合成
小林広和, 太田英俊, 福岡 淳
触媒, Vol.54 (7), 444-448 (2012).
4. ソルビトールからの有用化学品の合成
小林広和
触媒, Vol.55 (1), 51 (2013).

C. 著書

1. 金属錯体単分子層の高密度化・構築と新規触媒反応場としての応用
原 賢二
触媒の設計・反応制御事例集, pp.72-79, 技術情報協会, 東京 (2013).

D. 招待講演

1. 均一系と不均一系触媒それぞれの立場から
福岡 淳
日本化学会第 93 春季年会, 2013.3.22, 草津市
2. リグノセルロース化学品化触媒技術
福岡 淳
第 15 回化学工学北海道アカシアセミナー, 2013.1.31, 函館市
3. Conversion of Cellulose into Platform Chemicals by Heterogeneous Catalysis
A. Fukuoka
Seminar at National Chemical Laboratory, 2012.11. 21, Pune, India.
4. Depolarization Behavior of Raman Scattering Photons from a Gap of Metal Nanodimer
A. Fukuoka
Seminar at Monash University, 2012.11. 16, Clayton VIC, Australia.
5. Depolymerization of cellulose by heterogeneous catalysis
A. Fukuoka
CSIRO Cutting Edge 2012 Symposium on Biological and Chemical Conversion, 2012.11.13-15, Parkville VIC, Australia

6. 固体触媒によるバイオマス変換—セルロースから化学品の合成—
福岡 淳
岩澤コンファレンス 2012 「サステイナブル社会のための最先端触媒化学・表面科学」,
2012.10.30, 神戸市
7. 固体触媒法リグノセルロース分解による化学品合成
福岡 淳
第11回触媒学会バイオマス変換触媒研究会セミナー, 2012.8.7, 帯広市
8. Conversion of cellulose into sugar compounds by carbon-based catalysts
A. Fukuoka
CAT4BIO - International Conference on "Advances in catalysis for biomass valorization",
2012.7.8-11, Thessaloniki, Greece
9. 規整表面上における高密度金属錯体単分子層の形成と触媒反応への応用
原 賢二、Sachin Jagtap、難波 光太郎、梶 義規、福岡 淳
平成24年度日本表面科学会東北・北海道支部学術講演会, 2013.3.11-12, 郡山市
10. Surface Selective Silylation of Mesoporous Siica MCM-41; Precise Characterization and Cu Catalysis
Kenji Hara, Saiko Akahane, Jerzy W. Wientch, Breina R. Burgin, Nobuhiro Ishito, Victor S.-Y. Lin, Atsushi Fukuoka and Marek Pruski
International Conference on Emerging Advanced Nanomaterials (ICEAN) 2012, 2012.10.22-25, Australia
11. Densely Packed Monolayer of Rh- and Cu-Diisocyanide on Gold Surface as Platforms for Highly Active and Selective Catalysis
K. Hara, K. Namba, J. Sachin, Y. Kaji, W.J. Chun and A. Fukuoka
Cambodian Malaysian Chemical Conference (CMCC) 2012, 2012.10.19-21, Cambodia
12. Monolayer of diisocyanide on Au surface as a platform for Rh catalysis of 1,4-hydrogenation of α,β -unsaturated carbonyl compounds
K. Hara, S. Jagtap, Y. Kaji and A. Fukuoka
International Association of Colloid and Interface Scientists, Conference (IACIS) 2012, 2012.7.1-6, Sendai
13. 表面上での金属ジイソシアニド錯体単分子層の形成と有機分子変換反応への応用
原 賢二
電気化学会北海道支部第18回若手研究者交流会, 2012.6.23-24, 小樽市
14. 固体触媒によるセルロースの選択性的解重合と生成物利用
小林広和、福岡 淳
触媒学会北海道支部オーロラセミナー, 2012.8.6-7, 幕別町

15. セルロースの加水分解によるグルコース合成とその直接利用
小林広和
触媒学会若手会フレッシュマンゼミナール, 2012.5.12, 横浜市

E. 外部資金の取得状況 (2012.4-2013.3)

福岡 淳

基盤研究 (S) (代表) :
「触媒による非食料バイオマスからの燃料・化学品合成」

新エネルギー・産業技術総合開発機構 課題設定型産業技術開発費助成事業 (代表) :
「非白金酸化物触媒の構造制御と作用機構に関する研究開発」

日本学術振興会 二国間交流事業共同研究・セミナー (代表) :
「触媒によるバイオマス由来糖から再生可能化学品への変換反応」

原 賢二

科学技術振興機構 戰略的創造研究推進事業研究領域 (分担) :
「メソポーラス有機シリカを利用した生体模倣触媒に関する研究」

新学術領域研究 (代表) :
「規整表面上に精密集積した金属錯体触媒の開発」

若手研究 (B) (代表) :
「高密度混合单分子層による触媒反応場の制御」

小林 広和

若手研究 (B) (代表) :
「炭素触媒による植物バイオマスの有用化学品への変換」

F. 受賞関係

小林 広和

2013 春 第 111 回触媒討論会若手優秀講演賞 (討論会 B) (2013.3.26)
「活性炭触媒によるセルロースの加水分解反応」

藪下 瑞帆

2013 春 第 111 回触媒討論会優秀ポスター賞 (2013.3.26)
「炭素触媒による非可食バイオマス加水分解反応」

石戸 信広

触媒学会北海道支部第 52 回オーロラセミナー優秀講演賞 (2012.8.7)
「中間体であるギ酸の分解に着目した二酸化炭素の水素還元」

触媒化学研究センター 集合機能化学研究部門

(現教員)

教授 中野 環

准教授 小山 靖人 (平成 25 年 1 月着任)

(研究概要)

当研究室では、構造制御された高分子および超分子を合成し、先端材料として応用することを目指しています。重合触媒およびモノマー構造の設計により、らせん高分子、 π -スタック型高分子、ハイパー・ランチ型高分子などの分子構造および高次構造を制御しています。加えて、液晶などの分子間構造制御法も開発しています。これらにより、光機能、電子機能、キラル機能、触媒機能等の高度な機能を発現する新物質・材料の創成を目指します。

最近当研究室で初めて π スタック型構造をビニルポリマーに対して制御することに成功しています。図 1 に π スタック型構造を有するポリジベンゾフルベンの構造を示します。この特異な立体構造に基づいて、このポリマーは興味深い光・電子物性を示すことを見出しました。光電子物性は主鎖共役系高分子にのみ特異的なものと考えられていましたが、本研究によってビニルポリマーの構造制御によってより優れた材料が開発できることを明らかとしました。

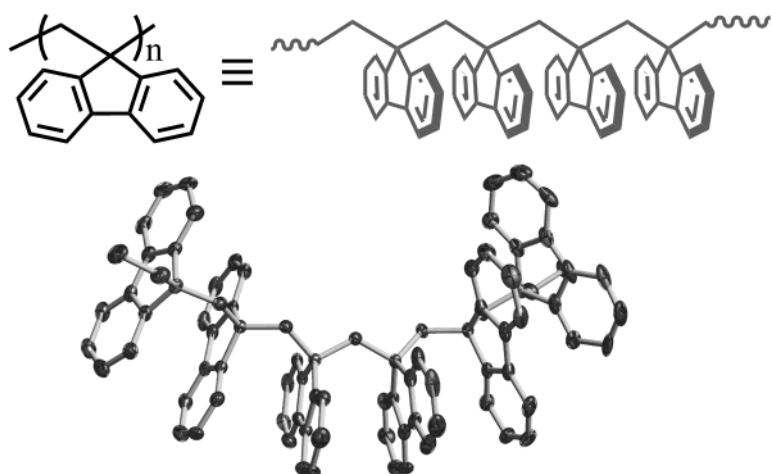


Figure 1. Structure of poly(dibenzofulvene),
the first π -stacked vinyl polymer.

A. 原著論文

1. Molecular Chirality Induction to an Achiral π -Conjugated Polymer by Circularly Polarized Light
Y. Wang, T. Sakamoto and T. Nakano
Chem. Commun., Vol. 48, 11862–11866 (2012).
2. Cascade functionalization of unsaturated bond-containing polymers using ambident agents possessing both nitrile *N*-oxide and electrophilic functions
Y. Koyama, K. Miura, S. Cheawchan, A. Seo and T. Takata
Chem. Commun., Vol. 48, 10304–10306 (2012).
3. Selective Synthesis of a [3]Rotaxane Consisting of Size-Complementary Components and Its Stepwise Deslippage
Y. Akae, H. Okamura, Y. Koyama, T. Arai and T. Takata
Org. Lett., Vol. 14, 2226–2229 (2012).
4. One-pot Synthesis of Permethylated α -CD-Based Rotaxanes Having Alkylene Chain Axles and Their Structural Characteristics
Y. Akae, T. Arai, Y. Koyama, H. Okamura, K. Johmoto, H. Uekusa, S. Kuwata and T. Takata
Chem. Lett., Vol. 41, 806–808 (2012).
5. Thermoresponsive Shuttling of Rotaxane Containing Trichloroacetate Ion
Y. Abe, H. Okamura, K. Nakazono, Y. Koyama, S. Uchida and T. Takata
Org. Lett., Vol. 14, 4122–4125 (2012).
6. Catalyst- and Solvent-Free Click Synthesis of Cyclodextrin-Based Polyrotaxanes Exploiting a Nitrile *N*-Oxide
K. Jang, K. Miura, Y. Koyama and T. Takata
Org. Lett., Vol. 14, 3088–3091 (2012).
7. Intramolecular 1,3-Dipolar Cycloaddition of Nitrile N-Oxide Accompanied by Dearomatization
M. Yonekawa, Y. Koyama, S. Kuwata and T. Takata
Org. Lett., Vol. 14, 1164–1167 (2012).
8. Versatile Supramolecular Cross-Linker: Rotaxane Cross-Linker That Directly Endows Vinyl Polymers with Movable Cross-Links
T. Arai, K. Jang, Y. Koyama, S. Asai and T. Takata
Chem. Eur. J., Vol. 19, 5917–5923 (2013).
9. Photo-Degradable Cross-Linked Polymer Derived from A Vinylic Rotaxane Cross-Linker Possessing Aromatic Disulfide Axle
Y. Koyama, T. Yoshii, Y. Kohsaka and T. Takata
Pure Appl. Chem., Vol. 85, 835–842 (2013).

C. 著書

1. Stereocontrolled Chiral Polymers
T. Nakano, Y. Okamoto (分担執筆)
Polymer Science: A Comprehensive Reference, Eds. K. Matyjaszewski and M. Möller, Vol 6, pp. 629–687.
Amsterdam: Elsevier BV. (2012)

D. 招待講演

1. Circularly Polarized Light-Assisted Synthesis of Optically Active Polymers
T. Nakano, Y. Wang, N. Xiao and S. Muraki
The 5th Symposium on Molecular Chirality of Chinese Chemical Society & International Chiral Meeting, August 3, 2012, Zhangjiajie, China.
2. Design of Circularly Polarized Light-Emitting Chiral Polymers and Photo-driven Synthesis of Polymer Helix
T. Nakano
12th Japan–Belgium Symposium on Polymer Science, September 10, 2012, Brussels, Belgium.
3. Synthesis and Structure of Optically Active Polymers Emitting Circularly Polarized Light
T. Nakano
17th Malaysian Chemical Congress (17MCC), October 17, 2012, Kuala Lumpur, Malaysia.
4. Chirality Induction to a Polymer Chain Using Circularly Polarized Light
T. Nakano
Cambodian Malaysian Chemical Conference (CMCC) 2012, October 19, 2012, Siem Reap, Cambodia.
5. 安定ニトリルオキシド反応剤を用いるゴムの無触媒架橋・グラフト法の開発
小山靖人
第187回ゴム技術シンポジウム、2012.12.5、東京、東京電業会館

E. 外部資金の取得状況（2012.4–2013.3）

中野環

基盤研究（B）（代表）（分担者：坂本 猛）：
「光による高分子の高次構造・物性の制御」

挑戦的萌芽研究（代表）：
「 π -スタック型導電性ビニルポリマーの合成と機能」

先導的物質変換領域（JST ACT-Cプログラム）「低エネルギー、低環境負荷で持続可能な
ものづくりのための先導的な物質変換技術の創出」フィージビリティスタディ（代表）：
「円偏光を活用したキラル π 電子系高分子の合成」

戦略的創造研究推進事業 先端的低炭素化技術開発（ALCA）探索ステージ（代表）：
「人工光合成のための高分子触媒の開発」

小山 靖人

若手研究(A)（代表）：

「空間結合の特性を利用するメカノクロミックエラストマーの創製」

基盤研究(A)（分担、代表者：高田十志和）：

「微小管状高分子を基盤とする動的超分子マテリアルの創製と制御」

先導的物質変換領域（JST ACT-Cプログラム）「低エネルギー、低環境負荷で持続可能な
ものづくりのための先導的な物質変換技術の創出」（分担、代表：高田十志和）：
「インターロック触媒を用いる高選択的高効率物質変換」

公益財団法人日本証券奨学財団 研究奨励金（代表）：

「インターロック結合を用いるメカノクロミック材料の創製と特性」

F. 受賞関係

小山 靖人

平成 23 年度高分子研究奨励賞（2012.5.30）

「ロタキサン連結点を持つ超分子ポリマーの創製と応用」

平成 24 年度東工大挑戦的研究賞（2012.9.25）

「ロタキサン架橋点を有するメカノクロミックエラストマーの合成と特性評価」

第 12 回 CERI 最優秀発表論文賞（2012.12.12）

「高分子におけるロタキサン連結がもたらす効果」

李 コウ

第 47 回高分子学会北海道支部冬期研究発表会 優秀講演賞（2013.1.29）

「Synthesis and Structure of p-Stacked Polydibenzofulvene Derivative with
Improved Solubility」

触媒化学研究センター　触媒理論化学研究部門

(現教員)

教 授 長谷川 淳也 (平成24年10月着任)

(研究概要)

触媒反応系は、電子構造、分子構造、周辺環境との相互作用などの観点から、概して複雑分子系であり、その反応メカニズムを明らかにするためには、既存の方法を越えた理論・計算手法の開発がしばしば求められる。当研究室ではこれまでに、擬縮退した電子構造を記述するための電子相関理論(Fig. 1a)や、蛋白質などの複雑な構造を持つ分子系に応用できる計算手法として、高精度励起状態理論と分子力学のハイブリッド法(Fig. 1b)を開発した。応用として、ヒト色覚や蛍光蛋白質などの光機能性蛋白質の解析(Fig. 1c)を行い、光吸収・発光波長の制御メカニズムを明らかにした。分子環境との協同効果をより定量的に記述するため、周辺環境との量子的分子間相互作用を記述するための波動関数モデルの構築(Fig. 1d)も行っている。また、柔軟で複雑な分子構造を持つ触媒を取り扱うために、構造揺らぎを考慮した量子化学計算手法の開発を行っている。当研究室では、実験研究者との共同研究も実施しており、ポテンシャル面の量子化学計算に基づき、触媒反応メカニズムに関する解析を行っている。このような研究を通して、有用な電子状態理論を開発すると共に、触媒化学現象の背景にある物理化学原理を明らかにすることで、複雑分子系の理論化学を進展させると同時に、触媒化学の発展に理論サイドから貢献する。

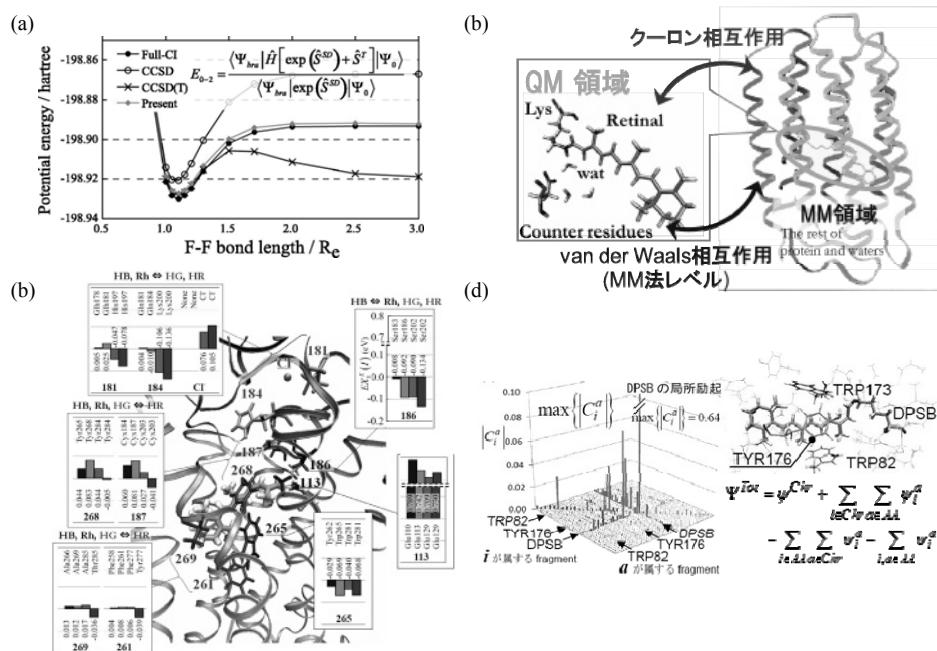


Fig.1 (a) 複雑な電子構造を記述できる MRbra-SAC 法による結合解離ポテンシャル面. (b) 光機能性蛋白質における QM/MM モデルの概念図. (c) ヒト錐体視物質の光吸収エネルギーにおける分子間相互作用の影響を明らかにするため、各アミノ酸シークエンスの寄与に分割解析. (d) 周辺環境の量子的効果を考慮するための波動関数モデルの構築.

A. 原著論文

1. Theoretical Investigation of the β Value of the Phenylene and Phenylene Ethynylene Units by Evaluating Exchange Interaction between Organic Radicals
S. Nishizawa, J.-y. Hasegawa, K. Matsuda
Chem. Phys. Lett., Vol.555, 187-190 (2013).
2. Excitation Energy Transfer in GFP-X-CFP Model Peptides (X=amino acids): direct vs. through-bridge energy transfers
T. Kawatsu and J. Hasegawa
Intern. J. Quantum. Chem., Vol.113, 563-568(2013).
3. Sequentially Coupled Hole-Electron Transfer Pathways for Bridge-Mediated Triplet Excitation Energy Transfer
T. Kawatsu and J. Hasegawa
J. Phys. Chem. C, Vol.116, 23252-23256 (2012).
4. A Configuration Interaction Picture for a Molecular Environment Using Localized Molecular Orbitals: The Excited States of Retinal Proteins
J. Hasegawa, K. J. Fujimoto, and T. Kawatsu
J. Chem. Theo. Comp., Vol.8, 4452-4461(2012).
5. Singlet Excitation Energy Transfer Mediated by Local Exciton Bridges
T. Kawatsu, K. Matsuda, and J. Hasegawa
J. Phys. Chem. C, Vol.116, 13865-13876 (2012).
6. Color tuning in human cone visual pigments: the role of the protein environment
J. Hasegawa, K. Fujimoto, and H. Nakatsuji
Progress in Theoretical Chemistry and Physics, Vol.26, 489-502 (2012).
7. Chronological Change from Face-On to Edge-On Ordering of Zinc Tetraphenylporphyrin at Phenoctane-HOPG Interface
T. Sakano, J. Hasegawa, K. Higashiguchi, and K. Matsuda
Chem. Asian J., Vol.7, 394-399 (2012).
8. Kinetic investigation on carbamate formation from the reaction of carbon dioxide with amino acids in homogeneous aqueous solution
Y. Yamamoto, J. Hasegawa, and Y. Ito
J. Phys. Org. Chem., Vol.25, 239-247 (2012).

D. 招待講演

1. Theoretical Study on the Color Tuning Mechanism of Photo-functional Proteins: Excited States and Molecular interactions
J. Hasegawa
2012 HU - NU - SNU - NIMS/MANA Joint Symposium, "Challenges in Advanced Chemistry of

Asia”, 2012.12. 6-7, Sapporo, Japan.

2. Configuration Interaction in Quantum Chemistry
J. Hasegawa
MAterial Simulation in Petaflops era (MASP2012), Institute for Solid State Physics, 2012.6.25,
Tokyo, Japan.
3. Color-tuning in Photo-functional Proteins: Electronic Structure and Interactions
J. Hasegawa
The 17-th Internationalo Symposium on Bioluminescence and Chemiluminescence,
2012.5.28-6.2, Guelph, Canada.

E. 外部資金の取得状況（2012.4-2013.3）

長谷川淳也

基盤研究（B）（代表）：

「凝集系の励起状態を記述する波動関数理論と量子的分子力場の構築」

科学技術振興機構・戦略的創造研究推進事業「CREST：相対論的電子論が拓く革新的機能材料設計（代表 中井浩巳 早稲田大学）」（主たる共同研究者）：

「相対論的電子理論に基づく生体光機能設計」

電子科学研究所 生体分子デバイス研究分野

(現教員)

教授 居城 邦治
准教授 新倉 謙一
助教 三友 秀之

(研究概要)

タンパク質、核酸、脂質、糖などが高度な分子認識と自己集合によって分子集合体システムを構築することで、生物は効率の良いエネルギー変換や物質生産、情報変換を可能にしている。本研究分野ではこのような分子集合体の持つ機能とナノテクノロジーとを融合することで、電子デバイスからバイオに至る幅広い分野をターゲットとした分子素子や機能性材料の構築を目指した研究を行っている。タンパク質、核酸、脂質、糖といった生物の主役分子を駆使することで高度な機能を持った素子を作製できると期待される。本年度はタンパク質の自己組織化による2つのバイオ分子素子を開発した。①金ナノ粒子はその生体適合性の高さや、表面修飾の容易さから様々な分野において研究がなされている。特に、バイオ・メディカル分野での応用を考えると、Drug Delivery System (DDS) のキャリアーとして有望視されている。しかし、ナノ粒子が免疫に及ぼす効果に関して、近年ようやく報告され始めたため知見は多くない。そこで、抗原タンパク質 (WNVE) で被覆することでナノ粒子をワクチンアジュバントとして用いた場合、ナノ粒子のサイズと形状が免疫応答を促すファクターであるナノ粒子の細胞取り込みとインフラマゾームの活性化に相関があることが新たにわかった(Fig. 1)。②タンパク質の自己組織化によって形成されるウイルスカプセルは細胞への高い導入効率と血中分散性から、薬物輸送のキャリアーとして期待されている。しかし、細胞内動態は依然として不明な点が多く、これらを明らかにすることで、キャリアーとしての高機能化が可能となる。本年度は、ウイルスカプセルの細胞内挙動をルシフェラーゼの化学発光により観察するために、ルシフェラーゼを内包したウイルスカプセルを新たに作製した(Fig. 2)。ウイルスカプセルに基質を添加すると化学発光によるスペクトルが得られ、これを細胞に用いることで細胞からの発光像を得ることに成功した(Fig. 3)。

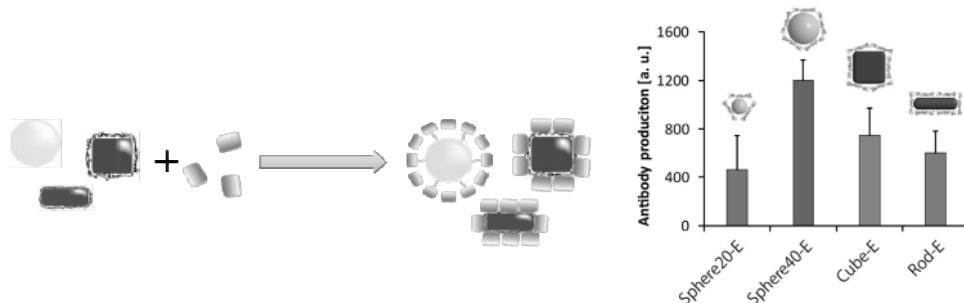


Fig. 1 Au nanoparticles covered with WNVE (left) and WNVE-specific IgG ELISA endpoint titers in mice immunized with those nanoparticles (right)

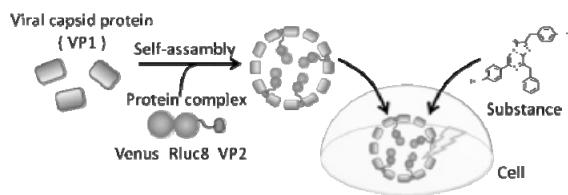


Fig. 2 Experimental scheme to produce luciferase encapsulated virus capsules and their observation in cells

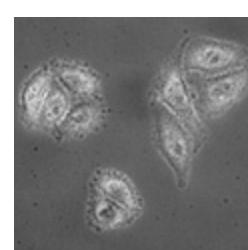


Fig. 3 Merge image of DIC and chemiluminescent image after incubation of Luc-Virus capsules

A. 原著論文

1. Enhanced Photon Extraction from a Quantum Dot Induced by a Silver Microcolumnar Photon Reflector
H. Kumano, H. Nakajima, H. Iijima, S. Odashima, Y. Matsuo, K. Ijiro, and I. Suemune
Appl. Phys. Express, Vol. 6, 062801 (2013).
2. Sub-100 nm Gold Nanoparticle Vesicles as a Drug Delivery Carrier enabling Rapid Drug Release upon Light Irradiation
K. Niikura, N. Iyo, Y. Matsuo, H. Mitomo, and K. Ijiro
ACS Appl. Mater. Interfaces, Vol. 5(9), 3900-3907 (2013).
3. Virus-like particles with removable cyclodextrins enable glutathione-triggered drug release in cells
K. Niikura, N. Sugimura, Y. Musashi, S. Mikuni, Y. Matsuo, S. Kobayashi, K. Nagakawa, S. Takahara, C. Takeuchi, H. Sawa, M. Kinjo and K. Ijiro
Mol. BioSyst., Vol. 9, 501-507 (2013).
4. Novel charge transports in DNA-templated nanowires
G. Wang, H. Tanaka, L. Hong, Y. Matsuo, K. Niikura, M. Abe, K. Matsumoto, T. Ogawa, K. Ijiro
J. Mater. Chem., Vol. 22(27), 13691-13697 (2012).
5. Sequence-Specific Metallization of Single Divalent DNA–Nanoparticle Conjugates: A Potential Route to Single-Electron Devices
G. Wang, A. Ishikawa, A. Eguchi, Y. Suzuki, S. Tanaka, Y. Matsuo, K. Niikura, K. Ijiro
ChemPlusChem, Vol. 77(7), 592-597 (2012).
6. Nanopattern Fabrication of Gold on Hydrogels and Application to Tunable Photonic Crystal
N. Shimamoto, Y. Tanaka, H. Mitomo, R. Kawamura, K. Ijiro, K. Sasaki, Y. Osada
Adv. Mater., Vol. 24(38), 5243-5248 (2012).

B. 総説・解説・その他

1. 生物のナノ構造が紡ぐ多彩な色彩を模倣したバイオミメティク材料
三友秀之、島本直伸、居城邦治
表面技術、64巻1号、9-14 (2013).

D. 招待講演

1. Gold nanoparticle vesicles and their optical and biological applications
K. Ijiro
Rennes Frontier 2012 5th french-japanese joint workshop on Frontier Materials, 2012.12.2-6, Rennes, France.
2. Self-assembly of Nanoparticles for Optical and Biological Applications
K. Ijiro

RIES-CIS Symposium, 2012.10.25, Hokkaido University.

3. Room temperature coulomb blockade in a DNA-templated metal/polymeralternated hybrid nanowire
K. Ijiro, G. Wang, H. Tanaka, L. Hong, Y. Matsuo, K. Niikura, M. Abe, K. Matsumoto, T. Ogawa
2012 Optics + Photonics, SPIE, 2012.8.12-16, San Diego, California, USA.
4. Fabrication of functional nanowires by DNA-mediated self-assembly
K. Ijiro
imec Handai International Symposium, 2012.6.4-5, ISIR, Osaka University.

E. 外部資金の取得状況（2012.4–2013.3）

居城 邦治

基盤研究(B) (代表) :

「DNA 共役量子ドットのプログラマブルナノメッキによる単電子トランジスタの開発」

挑戦的萌芽研究 (代表) :

「環状 DNA のプログラマブルナノメッキによるメタマテリアルの創製」

JST CREST (分担) :

「金属・半導体の表面加工とバイオミメティク・エンジニアリング」

新学術領域研究 (分担) :

「生物規範階層ダイナミクス」

新倉 謙一

川合最先端プロジェクトサポート若手研究助成 (代表) :

「ウイルスカプセルのナノポアを一本鎖核酸の選択的分子ふるいに利用するための手法開発」

島本 直伸

基盤研究(C) (代表) :

「機能集積ハイドロゲル素子作製のためのナノ・マイクロ加工プロセス」

三友 秀之

若手研究(B) (代表) :

「多孔性無機粒子の縫い込み型導入による高強度機能性ゲルの創製」

閔口 翔太

特別研究員奨励費 (代表) :

「核膜孔ゲルの糖鎖選択的通過を利用した新規マテリアルの創製」

王 国慶

特別研究員奨励費 (代表) :

「DNAを用いた金ナノ粒子の3D規則配列とファノ共鳴効果」

F. 受賞関係

島本 直伸

Gel Symposium 2012, The Polymer International poster awards (2012.10.9-12)

「Fabrication of metal thin film micro pattern on hydrogels for photonic applications」

伊興 直希

第 47 回高分子学会北海道支部研究発表会 優秀ポスター賞 (2013.1.29)

「光応答性金ナノ粒子ベシクルによる薬剤放出」

電子科学研究所 光電子ナノ材料研究分野

(現教員)

教授 西井 準治

(旧教員)

准教授 西山 宏昭 (平成25年4月転出・現 山形大学大学院理工学研究科 准教授)

助教 真山 博幸 (平成24年8月転出・現 旭川医科大学化学教室 准教授)

(研究概要)

当研究室では、材料中のイオンの存在状態を制御して、新たな機能発現に関する研究に取り組んでいます。最近は、ガラス表面の改質と微細加工に関わる基盤的な研究として、「コロナ放電処理」と「電圧印加ナノインプリント」の2つの課題に注力しています。

コロナ放電とは、高電圧を印加した針やワイヤーに生じた電界による放電現象です。本研究では、コロナ放電によってガラスや結晶材料中の1価のカチオンをプロトンに置換することを目的としています。Fig. 1(a)は放電処理中の写真です。針電極に数kVの電圧を印加し、先端に発生した水素由来のイオンがカソード電極上に置いた材料中に導入されます。Fig. 1(b)、(c)は、それぞれ、放電処理後のアルミニシリケートガラスの断面と赤外吸収スペクトルです。EDXによる分析の結果、表面層のナトリウムイオンが完全にプロトンに置換されました。また、処理雰囲気を空気から水素にすると置換効率が大幅に向上了しました。このようなプロトンを多量に含有し、化学的、熱的耐久性に優れた材料は、中温域燃料電池の固体電解質への応用が期待されます。

一方、ナノインプリント法は微細構造を形成する手段として幅広く使用されていますが、当研究室では電圧を印加しながらインプリントを行う技術を開発中です。Fig. 2は、インプリントに用いたモールドとインプリント後のソーダ石灰ガラス表面、およびインプリント中の電流-電圧特性です。この構造体の断面方向の組成を分析した結果、モールドパターンに応じてアルカリがカソード側へ移動していることがわかりました。また、その様な構造体をアルカリ溶液でエッチングすると、構造高さが大幅に増加することから、新たな光学素子創製のプロセスとして期待されます。

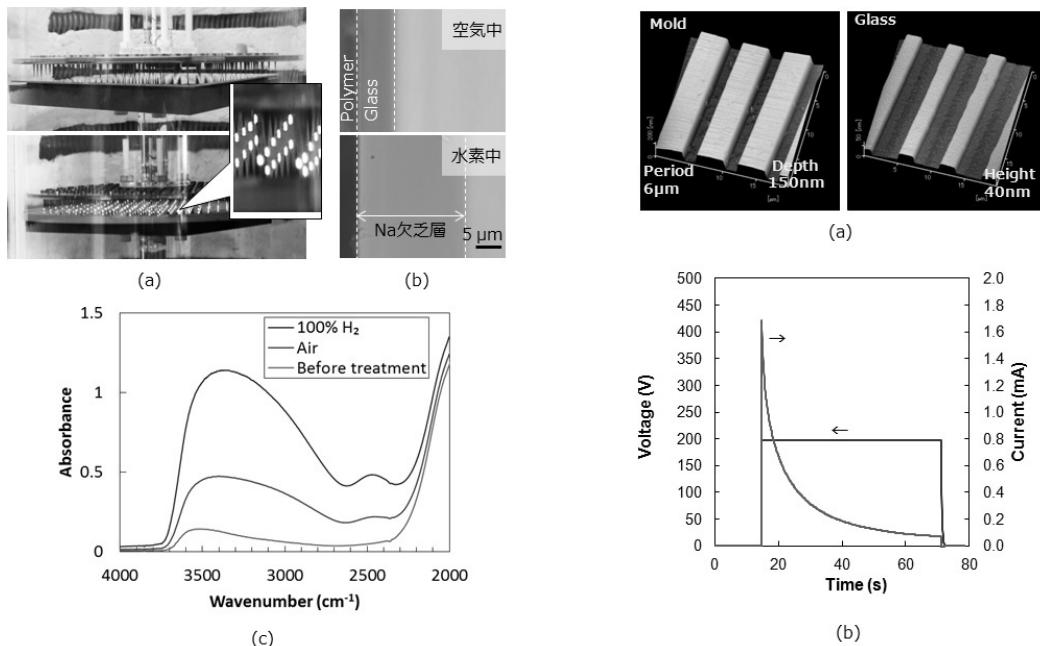


Fig.1 (a) コロナ放電処理中の写真. (b) 放電処理後のアルミニシリケートガラスの断面. (c)赤外吸収スペクトル.

Fig.2 ソーダ石灰ガラスのインプリントに用いた(a)モールドとインプリント後の構造体. (b)インプリント時の電流-電圧特性.

A. 原著論文

1. Design and fabrication of an achromatic infrared wave plate with Sb–Ge–Sn–S system chalcogenide glass
I. Yamada, N. Yamashita, T. Einishi, M. Saito and K. Fukumi and J. Nishii
Appl. Opt., Vol. 52, 1377-1382 (2013).
2. Fabrication of Achromatic Infrared Wave Plate by Direct Imprinting Process on Chalcogenide Glass
I. Yamada, N. Yamashita, K. Tani, T. Einishi, M. Saito, K. Fukumi and J. Nishii
Appl. Phys. Express, Vol. 5, 072601-072601-3 (2012).
3. Sensitive Fluorescence Microscopy of Neurons Cultured on a Plasmonic Chip
C. Yasui, K. Tawa, C. Hosokawa, J. Nishii, H. Aota and A. Matsumoto
Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 51, 06FK10-06FK10-5 (2012).
4. Photochemically Induced Crystallization of Proteins Accelerated on Two-Dimensional Gold Gratings
K. Tawa, S. Haruta, T. Okutsu and J. Nishii
Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 51, 06FK09-06FK09-4 (2012).
5. Li⁺ for Na⁺ ion-exchange-induced phase separation in borosilicate glass
Y. Hattori, T. Wakasugi, H. Shiomi, J. Nishii and K. Kadono
J. Mater. Res., Vol. 27, 999-1005 (2012).

B. 総説・解説・その他

1. 西井 準治 「微細構造光学素子の最新動向」, OプラスE, 35(1) : 42-43 (2013)

C. 著書

1. 西井 準治 「ガラスのモールドプレス技術およびナノインプリント技術」, ガラス高機能化への加工技術書, 第5章第2節 : 189-200 (2012), サイエンス&テクノロジー
2. 西井 準治 「ガラスインプリント」, ナノインプリント／ナノ加工技術とオプトテクノロジー, 第3章第4節 : 157-166 (2012), 情報機構

D. 招待講演

1. Glass-imprinting for Optical Device Fabrication
J. Nishii
The 29th International Korea-Japan Seminar on Ceramics, 2012.11.21-24, Daegu, Korea.
2. Glass-imprinting for Optical Device Fabrication
J. Nishii

XIII International Conference on Physics of Non-Crystalline Solids, 2012.9.17-20, Yichang, China.

3. Fluorescence Enhancement using Grating-Coupled Surface Plasmon Resonance
J. Nishii
International Symposium on Non-Oxide and New Optical Glasses, 2012.7.1-5, Saint-Malo, France.

E. 外部資金の取得状況（2012.4–2013.3）

西井 準治

基盤研究（B）（代表）（分担者：西山 宏昭）：
「金属サブ波長構造を用いた動的プラズモン増強場の創製」

萌芽研究（代表）（分担者：西山 宏昭）：
「電界加速プロトンーアルカリ全置換による新規高温プロトン伝導体の創製」

JST ALCA（代表）：
「中温域燃料電池の要素材料開発とそのDMFC応用」

旭硝子共同研究（代表）：

「インプリント法とコロナ帯電法を用いたナノ構造形成技術に関する研究」

F. 受賞関係

柴田 智広

日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会優秀発表賞(2012.11.9)

「インプリント法を用いた長距離伝搬型プラズモン回折格子の作製」

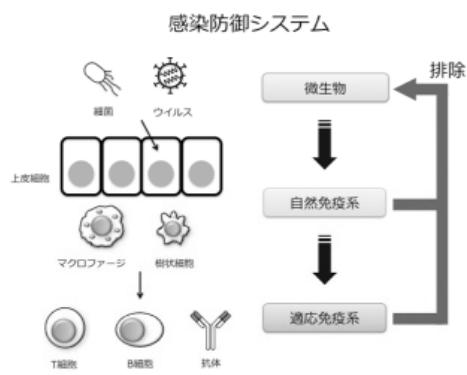
遺伝子病制御研究所 分子生体防御分野

(現教員)

教授 高岡 晃教
助教 早川 清雄
助教 佐藤 精一 (平成25年5月着任)

(研究概要)

分子生体防御分野は理学部および総合化学院の協力講座となっており、基礎医学とくに免疫学と化学との橋渡し的な役割の実現を目指している。さらに医学部からの大学院生も積極的に受け入れており、研究所をはじめ、多種にわたる部門と連携を図りながら研究と教育両面において世界に発信できる、かつ社会貢献につながるサイエンスを追究している。

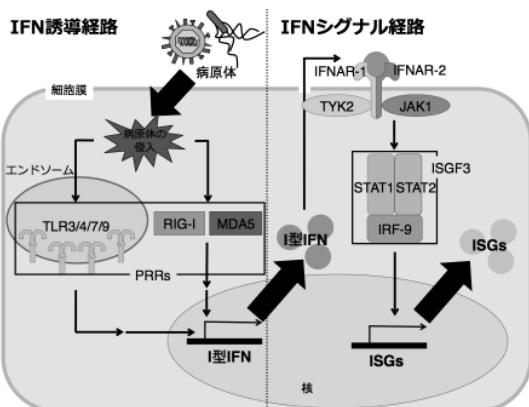


当研究室では生体の恒常性を乱す外因的あるいは内因的なストレスともいえる微生物感染やがんに着目し、これらに対する生体防御システム、とくに自然免疫系において引き起こされる細胞応答の分子レベルでの解析を行っている。近年、自然免疫システムにおける微生物認識機構の研究が急速に進展し、Toll様受容体 (Toll-like receptors; TLRs) に代表される特徴的な受容体 (pattern recognition receptors; PRRs) の存在が明らかとなってきた。PRRsは微生物由来の分子パターンを認識することで微生物の侵入を感じするのみならず、細胞内ヘシグナルを伝達することでサイトカインの発現を誘導し、それに引き続く適応免疫系活性化へと連携

させる重要な役割を担っている。とくに微生物由来の核酸は、PRRsのリガンドとなることが知られている。実際に、TLR3/TLR7/TLR8 や RIG-I (retinoic acid-inducible gene-I)は、それぞれ細胞外および細胞内の RNA を感知するセンサー分子として自然免疫活性化におけるその重要性が示されている。

このように RNA による自然免疫応答の活性化が注目されている中で、我々の研究室では、PARP-13/ZAP (Zinc finger antiviral protein 1)の短いアイソフォームである ZAPS (ZAP, shorter isoform)という RIG-I の働きをポジティブに調節するタンパク質を同定した。ヒト由来の細胞に対して ZAPS の発現を siRNA によりノックダウンまたは欠損させると、3pRNA (RIG-I のリガンド)による刺激やインフェンザウイルス感染によって誘導されるインターフェロン、炎症性サイトカインの mRNA の誘導が強く抑制されることを明らかにした。我々は、ZAPS が RIG-I を介する自然免疫経路の活性化に働く重要な調節因子であることを示すことができた。さらに現在、ウイルス感染や細菌感染によって誘導されるインターフェロンやサイトカインの発現誘導について、新たなシグナル伝達メカニズムの解析を進めている。

当研究室では、核酸センサーや核酸センサーを調節する分子に着目して、感染症や自己免疫疾患、癌といった難治性疾患の分子病態の解明、さらには治療への分子基盤の発見を目指したいと考えている。



A. 原著論文

1. Tumor-infiltrating DCs suppress nucleic acid-mediated innate immune responses through interactions between the receptor TIM-3 and the alarmin HMGB1

S. Chiba, M. Baghdadi, H. Akiba, H. Yoshiyama, I. Kinoshita, H. Dosaka-Akita, Y. Fujioka, Y. Ohba, JV. Gorman, JD. Colgan, M. Hirashima, T. Uede, A. Takaoka, H. Yagita and M. Jinushi.
Nat Immunol., 13, 832-42 (2012)

B. 総説・解説・その他

1. IFN と受容体を介するシグナル経路. 分子標的薬—がんから他疾患までの治癒をめざして
中村亨・高岡晃教
日本臨牀社, 70巻 増刊号8, 181-185, 2012.
2. NF-κB シグナル経路と炎症. 分子標的薬—がんから他疾患までの治癒をめざして
山田大翔・高岡晃教
日本臨牀社, 70巻 増刊号8, 225-230, 2012.

D. 招待講演

1. ZAPS potentiates RIG-I signaling to drive type I IFN production for antiviral response
Akinori Takaoka
2012.11.20-24, ICAR2012, リスボン.
2. Homeostatic Inflammation Symposium Nucleic acid sensors for detecting viral infection
Akinori Takaoka
2012.10.23-26, IEHS2012, 東京.
3. Innate immune signaling and cancer
高岡 晃教
2012.9.21, 第71回日本癌学会学術総会, 北海道.
4. 高岡 晃教
2012.8.31-9.1, 第4回日本RNAi研究会シンポジウム, 広島.

E. 外部資金の取得状況（2012.4-2013.3）

高岡 晃教

若手研究(S) (代表) :

「認識機構に着目した感染とがんに対する生体防御システムの分子機構の解明」

新学術領域研究 (代表) :

「ウイルスRNAと宿主RNAによって調節される細胞機能制御のメカニズム」

早川 清雄

挑戦的萌芽研究 (代表) :

「腫瘍由来のDNAを標的とする自然免疫応答の解析」

亀山 武志

基盤研究(C) (代表) :

「核酸による新しい口腔内免疫賦活化の原理の確立とその応用を目指す基盤研究」

足立義博クリストファー

研究活動スタート支援 (代表) :

「ウイルスRNA認識センサーMDA5の機能解明」

遺伝子病制御研究所 分子腫瘍分野

(現教員)

教授 藤田 恭之
助教 梶田美穂子

(旧教員)

助教 加藤 洋人 (平成25年3月転出・現 東京医科歯科大学 難治疾患研究所
ゲノム病理学分野 助教)

(研究概要)

1980年頃に最初の癌遺伝子 Src が発見されて以来、数多くの癌遺伝子あるいは癌抑制遺伝子が同定されてきた。そして、それらの変異がどのように細胞のシグナル伝達や性状に影響を与えるかについて明らかにされてきた。現在の癌治療の潮流は、それらの知識をもとに癌細胞と正常細胞の差異をターゲットにして癌細胞を特異的にたたくというものである。しかし、それらの研究において、癌は正常な細胞から起こり、正常な細胞に囲まれながら増えていくという事実はあまり顧みられることはなかった。癌細胞と周りの正常細胞はお互いの存在を認識できるのか？また、両者は何か作用を及ぼし合うのであろうか？

分子腫瘍分野では、新たに確立した培養細胞系を用いて、正常上皮細胞と様々なタイプの変異細胞との境界で起こる現象を解析している。非常に面白いことに、癌遺伝子 Src や Ras 変異細胞が正常細胞に囲まれると、変異細胞内の様々なシグナル伝達が活性化され、その結果、変異細胞が正常上皮細胞層からはじき出されるように管腔側（体の外側）へと排出されることが観察された

(Hogan et al., 2009, Nature Cell Biology; Kajita et al., 2010, Journal of Cell Science)。またある種の癌抑制遺伝子変異細胞は正常細胞に囲まれるとアポトーシスを起こし正常上皮細胞層から失われていくことも明らかとなった (Tamori et al., 2011 PLoS Biology; Norman et al., Journal of Cell Science)。これらの現象は変異細胞のみを培養した時には見られないことから、周囲の正常細胞の存在が、変異細胞のシグナル伝達や性状に大きな影響を与えることを示している。これらの研究は非常に新奇なものであり、現在多くの研究者たちの注目を集めつつある (Nature, Research Highlight, 2010, vol 463 など)。

次の大きなクエスチョンは、どのような分子メカニズムで正常細胞と癌細胞がお互いを認識しそれぞれのシグナル伝達を制御するのかである。今後はそれらに関わる重要な分子の特定に全力で立ち向かっていきたいと考えている。正常細胞と癌細胞の境界で特異的に機能している分子が特定されれば、それらはドラッグターゲットあるいは診断のマーカーとなる。正常細胞が癌細胞を排除するメカニズムを活性化する、あるいは癌細胞が正常細胞からの排除を免れるメカニズムを不活性化する、すなわち、『周辺の正常細胞に癌細胞を攻撃させる』という、従来の癌治療の観点とは全く異なった新奇の癌治療へとつなげていきたいと考えている。また、正常細胞と癌細胞間の境界分子の同定は、これまで技術的に検出の難しかった形態変化を伴わない初期癌 (field cancerization) の新たな検出方法の開発につながっていくものと期待される。

A. 原著論文

1. Epithelial homeostasis: elimination by live cell extrusion.
Katoh, H and Fujita, Y.
Current Biology, 22 (11), R453-5. (2012).
2. Epithelial self-defense against cancer.
Yamauchi, H and Fujita, Y.
Cell Research, 22(11):1527-9. ISSN: 1001-0602 (2012).

B. 総説・解説・その他

1. 正常上皮細胞と変異細胞間で生じる細胞競合.
梶田美穂子、藤田恭之
実験医学, Vol31, No. 1, 39-44 (2013).

D. 招待講演

1. Interactions between normal and transformed epithelial cells in mammals
Yasuyuki Fujita
Cold-blooded Cancer (Symposium), 2012.9.2-4, The Robertson Trust Lecture Theatre Beaston Institute for Cancer Research , Glasgow
2. Interactions between normal and transformed epithelial cells -A road to a novel type of cancer prevention and treatment
藤田 恭之
第 71 回日本癌学会学術総会, 2012.9.19-20, 札幌
3. Interactions between normal and transformed epithelial cells in mammals
Yasuyuki Fujita
The EMBO meeting in Nice (Symposium), 2012.9.23-26, Nice Acropolice, Nice
4. Interactions between Normal and Transformed Epithelial Cells -A Road to Novel Types of cancer Treatment -
藤田 恭之
The 43rd International Symposium of the Princess Takamatsu Cancer Research Fund "Cancer Heterogeneity: Impact on Carcinogenesis, Cancer Stem Cell, Microenvironment, Diagnosis and Treatment"(シンポジウム) , 2012.11.14-16 東京.
5. Interactions between Normal and Transformed Epithelial Cells in Mammals -A Road to Novel Types of cancer Prevention or Treatment -哺乳類における正常上皮細胞と変異細胞の相互作用-新規がん治療法の確立を目指して-
藤田 恭之
第 35 回日本分子生物学会年会 (シンポジウム), 2012.12.11-14, 福岡

6. Interactions between normal and transformed epithelial cells -A road to a novel types of cancer treatment -
藤田 恭之
第85回日本生化学会大会（シンポジウム），2012.12.14-16，福岡
7. 正常上皮細胞と変異細胞の相互作用
藤田 恭之
平成24年度 文部科学省新学術領域研究（研究代表者 今井浩三）「がん研究分野の特性等を踏まえた支援活動」公開シンポジウム（シンポジウム），2013.1.29-30，東京
8. Interactions between normal and transformed epithelial cells
藤田 恭之
平成24年度「個体レベルのがん研究による相乗効果」学際的インターラクションから創造へ（シンポジウム），2013.1.29-30，東京

E. 外部資金の取得状況（2012.4-2013.3）

- 藤田 恭之
先端研究助成基金助成金（最先端・次世代研究開発支援プログラム）（代表）：
「正常上皮細胞と癌細胞の相互作用-新規な癌治療法の開発を目指して-」
- 武田科学振興財団 2012年度 ビジョナリーリサーチ継続助成(2010年度ホップ)（代表）：
「正常上皮細胞と癌細胞の相互作用」
- 第一三共生命科学研究振興財団 第30回（平成24年度）研究助成（代表）：
「正常上皮細胞と癌細胞の相互作用を利用した新規癌治療薬の開発」
- 上原記念生命科学財団 平成24年度研究助成金（代表）：
「正常上皮細胞と変異細胞の相互作用」
- 梶田 美穂子
小野がん研究助成基金 平成24年度研究助成金（代表）：
「正常上皮細胞の抗腫瘍能力を利用した新しいがん治療法の確立」
- 加藤 洋人
新学術領域研究（代表）：「上皮管腔形成における変異細胞と正常細胞の競合-超初期発がんメカニズムの解明-」
- 安田記念医学財団 研究助成金（代表）：「細胞競合マウスモデルの樹立と超初期発がんメカニズムの解明」

物質・材料研究機構 界面エネルギー変換材料化学研究室

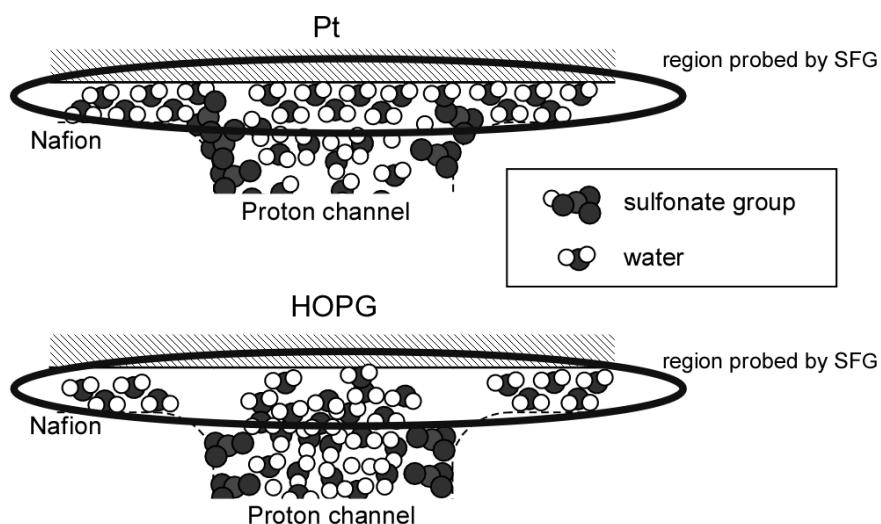
(現教員)

客員教授 魚崎 浩平
客員准教授 野口 秀典

(研究概要)

(光) 電気化学反応、光触媒反応、色素増感太陽電池など多くのエネルギー変換プロセスは、界面、主として固体／溶液界面で進行しています。このような不均一反応は、気相や溶液中でのいわゆる均一反応に比べると、理解はまだまだ不十分です。その大きな原因は、不均一反応の舞台である固体表面（特に溶液中）の構造や電子状態を制御・観察する手段が限られていることがあります。当研究室では電子移動が主役を演じる固体／溶液界面での化学反応を主な対象として、
1. 表面構造を原子・分子レベルで制御した新規エネルギー変換材料の構築、2. これら表面の構造・電子状態の高分解能（原子・分子レベル）測定法の開発、3. 反応の高時間分解能（ナノ秒～フェムト秒）追跡、さらに4. これらの研究を通して得られた成果を基盤とする固体表面の分子 nm スケールでの構造制御と機能発現を目的に研究を行っています。具体的には a. 反応が起こっているその場での固体表面構造の走査型トンネル顕微鏡（STM）・原子間力顕微鏡（AFM）による原子レベル観察、b. 自己組織化法による金属や半導体表面への機能（例えば、人工光合成機能）付与、c. 金属や半導体の電気化学的析出反応の制御、d. 和周波発生（SFG）分光法などの新規分光法による界面反応の追跡と界面構造の決定、e. パルスレーザーを用いる界面電子移動ダイナミクス、f. 国内外（つくば、西播磨、アルゴンヌ、グルノーブル）にあるシンクロトロン放射光施設を利用した界面構造決定（共同実験）、g. 燃料電池反応の機構解明と安定性向上などの研究を行っています。

最近の成果の一つとして、燃料電池の電極界面のモデルである白金／高分子電解質およびカーボン（HOPG）／高分子電解質界面の吸着水構造を SFG 分光法により種々の湿度下で調べ、白金／高分子電解質界面ではカーボン（HOPG）／高分子電解質界面に比べ、高分子電解質内に存在するスルホン基の影響で構造化していることを明らかにすることに成功した例が挙げられます。



白金／ナフィオンおよびカーボン(HOPG)／ナフィオン界面の吸着水構造のモデル図

A. 原著論文

1. Sum frequency generation study on the structure of water in the vicinity of anamphoteric polymer brush
Takuya Kondo, Makoto Gemmei-Ide, Hiromi Kitano, Kohji Ohno, Hidenori Noguchi, and Kohei Uosaki
Colloids Surf. B: Biointerfaces., Vol. 91(1), 215– 218 (2012).
2. Structure of Water in the Vicinity of a Zwitterionic Polymer Brush As Examined by Sum Frequency Generation Method
Takuya. Kondo, Kouji Nomura, Masanobu Miura, Makoto Gemmei-Ide, Hiromi Kitano, Hidenori Noguchi, Kohei Uosaki, Kohji Ohno, Yoshiyuki Saruwatari
Colloids Surf. B: Biointerfaces., Vol. 100(1), 126-132 (2012).
3. Molecular Catalysts Confined on and Within Molecular Layers Formed on a Si(111) Surface with Direct Si-C Bonds
Takuya Masuda, Hitoshi Fukumitsu, Satoru Takakusagi, Wang-Jae Chun, Toshihiro Kondo, Kiyotaka Asakura, and Kohei Uosaki
Adv. Mater., Vol. 24(2), 268-272 (2012).
4. Photoelectrochemical Reduction of Carbon Dioxide at Si(111) Electrode Modified by Viologen Molecular Layer with Metal Complex
Yu Sun, Takuya Masuda, and Kohei Uosaki
Chem. Lett., Vol. 41(3), 328-330 (2012).
5. Charge Transport at the Interface of n-GaAs(100) with an Aqueous HCl solution: Electrochemical Impedance Spectroscopy Study
M. V. Lebedev, T. Masuda, and K. Uosaki
Semiconductors, Vol. 46(4), 471-477 (2012).
6. Role of Cerium Oxide in the Enhancement of Activity for the Oxygen Reduction Reaction at Pt-CeO_x Nanocomposite Electrocatalyst - An in Situ Electrochemical X-ray Absorption Fine Structure Study
Takuya Masuda, Hitoshi Fukumitsu, Keisuke Fugane, Hirotaka Togasaki, Daiju Matsumura, Kazuhisa Tamura, Yasuo Nishihata, Hideki Yoshikawa, Keisuke Kobayashi, Yoshiyuki Mori, and Kohei Uosaki
J. Phys. Chem. C, Vol. 116(18), 10098-10102 (2012).
7. Structural Tuning of Optical Antenna Properties for Plasmonic Enhancement of Photocurrent Generation on a Molecular Monolayer System
Katsuyoshi Ikeda, Kenji Takahashi, Takuya Masuda, Hiromu Kobori, Masayuki Kanehara, Toshiharu Teranishi, and Kohei Uosaki
J. Phys. Chem. C, Vol. 116(39), 20806-20811 (2012).

8. Structure of adsorbed molecular layer on fused quartz surface determined sequentially in sodium stearate solution, dry Ar, pure water, and dry Ar by sum frequency generation spectroscopy
Ya Zhang, Hidenori Noguchi, Shen Ye, and Kohei Uosaki
Surf. Sci., Vol. 607, 92–96 (2012).
9. Terpyridine platinum(II) complexes containing triazine di- or tri-thiolate bridges: structures, luminescence, electrochemistry, and aggregation
Hua-Xin Zhang, Masako Kato, Yoichi Sasaki, Tadashi Ohba, Hiroto Ito, Atsushi Kobayashi, Ho-Choi Chang , and Kohei Uosaki
Dalton Trans., The Royal Society of Chemistry, Vol. 41(37), 11497-11506 (2012).
10. Evidence of Nonelectrochemical Shift Reaction on a CO-Tolerant High-Entropy State Pt-Ru Anode Catalyst for Reliable and Efficient Residential Fuel Cell Systems
Tatsuya Takeguchi, Toshihiro Yamanaka, Kiyotaka Asakura, Ernee Noryana Muhamad, Kohei Uosaki, and Wataru Ueda
J. Am. Chem. Soc., Vol. 134(35), 14508-14512 (2012).
11. Examination of the electroactive composites containing cobalt nanoclusters and nitrogen-doped nanostructured carbon as electrocatalysts for oxygen reduction reaction
Aleksandra Pacula, Katsuyoshi Ikeda, Takuya Masuda, and Kohei Uosaki
Journal of Power Sources, Vol. 220(15), 20-30 (2012).
12. Optical Antenna for Photofunctional Molecular Systems
Katsuyoshi Ikeda and Kohei Uosaki
Chem. Eur. J., Vol. 18(6), 1564-1570 (2012).
13. Porous gold nanodisks with multiple internal hot spots
Jung-Sub Wi, Satoshi Tominaka, Kohei Uosaki and Tadaaki Nagao
Phys. Chem. Chem. Phys., Vol. 14, 9131-9136 (2012).
14. Electrochemical Layer-by-Layer Deposition of Pseudomorphic Pt Layers on Au(111) Electrode Surface Confirmed by Electrochemical and In situ Resonance Surface X-ray Scattering Measurements
Masayo Shibata, Naoko Hayashi, Takara Sakurai, Ayumi Kurokawa, Hitoshi Fukumitsu, Takuya Masuda, Kohei Uosaki, and Toshihiro Kondo
J. Phys. Chem. C, Vol. 116(50), 26464-26474 (2012).
15. Humidity Dependent Structure of Water at the Interfaces Between Perfluorosulfonated Ionomer Thin film and Pt and HOPG Studied by Sum Frequency Generation Spectroscopy
Hidenori Noguchi, Kento Taneda, Hideo Naohara, and Kohei Uosaki
Electrochemistry Communications, Vol. 27, 5-8 (2013).
16. Single Molecule Dynamics at a Mechanically Controllable Break Junction in Solution at Room Temperature
T. Konishi, M. Kiguchi, M. Takase, F. Nagasawa, H. Nabika, K. Ikeda, K. Uosaki, K. Ueno, H. Misawa, K. Murakoshi
J. Am. Chem. Soc., Vol. 135(3), 1009-1014 (2013).

17. Effect of surface treatment with different sulfide solutions on the ultrafast dynamics of photogenerated carriers in GaAs(100)
Mikhail V. Lebedev, Katsuyoshi Ikeda, Hidenori Noguchi, Yusuke Abe, Kohei Uosaki
Appl. Surf. Sci., Vol. 267(15), 185-188 (2013).
18. Potential-Dependent Adsorption/Desorption Behavior of Perfluorosulfonated Ionomer on a Gold Electrode Surface Studied by Cycle Voltammetry, Electrochemical Quartz Microbalance, and Electrochemical Atomic Force Microscopy
Takuya Masuda, Kota Ikeda, and Kohei Uosaki
Langmuir, Vol. 29(7), 2420-2426 (2013).
19. Structure of Pt(111)/Ionomer Membrane Interface and Its Bias-Induced Change in Membrane Electrode Assembly
Takuya Masuda, Hitoshi Fukumitsu, Toshihiro Kondo, Hideo Naohara, Kazuhisa Tamura, Osami Sakata, and Kohei Uosaki
J. Phys. Chem. C, Vol. 117, 12168-12171 (2013).
20. Direct proof of potential dependent oxygen adsorption on a gold electrode surface by electrochemical quartz crystal microbalance
Sheng-Fu Tong, Hidenori Noguchi, Takuya Masuda, and Kohei Uosaki
Electrochemistry Communications, Vol. 34, 33-36 (2013).

C. 著書

1. 「第9章 貴金属 2. 貴金属を用いた燃料電池電極触媒の動向と貴金属フリー触媒」
増田卓也、魚崎浩平（分担執筆）
新材料・新素材シリーズ、「レアメタルの最新動向」 p177-186 シーエムシー出版 2012
年10月19日
2. 「第5章 化学的特性」
魚崎浩平、野口秀典（分担執筆）
現代表面科学シリーズ「表面物性3」 p173-212 共立出版 2012年10月25日。
3. "Self-Assembled Monolayer (SAM)"
Toshihiro Kondo, Ryo Yamada, Kohei Uosaki （分担執筆）
Organized Organic Ultrathin Films Ed. Katsuhiko Ariga, p7-42 WILEY-VCH, (2012).
4. "Nonlinear Raman Scattering Spectroscopy for Carbon Nanomaterials"
K. Ikeda and K. Uosaki （分担執筆）
Raman Spectroscopy for Nanomaterials Characterization, Ed. C. Kumar, Chap. 5, p99-118, Springer-Verlag Berlin (2012).

D. 招待講演

1. In situ XAFS studies on electrocatalytic reactions
Kohei Uosaki
3rd Inter. Symp. on Surface Imaging/Spectroscopy at the Solid, 2012.5.27-6.1, Cracow, Poland.
2. Deposition of metal nanoparticles on and within organic layers
Kohei Uosaki
The Gordon Research Conference: Electrodeposition, 2012.7.29-8.3, Biddeford, USA.
3. Formation and structural determination of "confined molecular catalysts" on and within molecular layers formed on Si(111) surface with direct Si-C bond for photoelectrochemical hydrogen generation and CO₂ reduction
Kohei Uosaki
American Chemical Society National Meeting & Exposition, 2012.8.19-23, Philadelphia, USA.
4. Deposition of Metal Thin Layers on Single Crystalline Metal, Semiconductor and Organic Molecular Layer - Common Interests with Prof. D. M. Kolb
Kohei Uosaki
Pacific Rim Meeting (PRIME), 2012.10.7-12, Honolulu, USA.
5. Interfacial molecular structure at biointerfaces studied by surface sensitive vibrational spectroscopies
H. Noguchi, K. Uosaki
International Conference on Emerging Advanced Nanomaterials (ICEAN) 2012, 2012.10.22-25, Brisbane, Australia.

E. 外部資金の取得状況（2012.4-2013.3）

魚崎浩平

挑戦的萌芽研究（代表）：

「放射光からの硬X線を利用した電気化学XPS測定システムの開発」

特別推進研究（分担）：

「固液界面での光励起キャリアダイナミクスに基づいた革新的水分解光触媒の開発」

科学技術振興機構・戦略的創造研究推進事業 「CREST」（分担）：

「固体表面の原子・分子修飾による固液界面機能制御」

野口秀典

基盤研究(C)（代表）：

「麻酔作用発現機構の界面振動分光法による分子論的評価」

科学技術振興機構・戦略的創造研究推進事業「さきがけ」（代表）：

「光エネルギー変換過程における固/液界面構造のその場計測」

物質・材料研究機構 超伝導材料化学研究室

(現教員)

教授 室町 英治
准教授 山浦 一成

(研究概要)

当研究室では、最先端な材料開発に役立つ新素材の開発を目標に、酸化物を主な研究対象として、超伝導性、強相関電子物性、マルチフェロイック性、ハーフメタル性などの研究を進めています。特に、先進的な物質合成、精密構造解析、物性評価に力点を置いた研究を進めています。

近年、レアメタルや希少元素に対する産業的、政策的依存度を低減させるために必要な新材料の創成、既存技術の革新が求められています（元素戦略）。この戦略目標を達成するために、クラーク数が比較的大きい元素、つまり鉄やコバルト、チタンなどの3d元素を多く含む、古くから知られている材料を対象として、ナノテクノロジーなどを活用した新しい視点を持つ研究が推進されています。一方で、レニウム、オスミウム、イリジウムなどの5d元素は、ほとんどが貴金属であるため、元素戦略の方向性と必ずしも合致しませんが、5d元素を多く含む材料の研究も着実に進展しています。

5d元素の強いスピン軌道相互作用と、大きく広がったd軌道が、3d元素との違いを際立たせています。5d元素を多く含む物質は、元素戦略の主流である鉄やコバルト、チタンなどを多く含む物質と質的に異なる特性を示し、この特性を発展させることができれば、これまでにない新技術シーズを開拓できる可能性があります。5d電子系物質の研究は、あたらしい学術分野を切り開く可能性があります。

本研究室では、2009年にペロブスカイト型オスミウム酸化物（化学組成；NaOsO₃）の新規合成に成功しました。H24年度は、この新物質の特異な金属絶縁体転移を詳細に研究しました。中性子線回折法やX線共鳴磁気散乱法で調べた結果、この相転移は、これまでに限られた物質でのみ観測されたスレーター機構と同じメカニズムで引き起こされている可能性が高いと考えられる結果が得られました。これまで謎が多かったスレーター機構の本質に迫る成果が得られたと考えています。また、スレーター機構を基盤とする、将来の産業応用に役立つ新技術シーズを開拓するため、引き続き研究を推進しています。

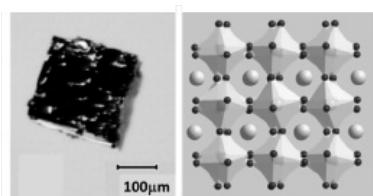


図1：ペロブスカイト型オスミウム酸化物の結晶写真（左図）とその結晶構造の模式図（右図）。

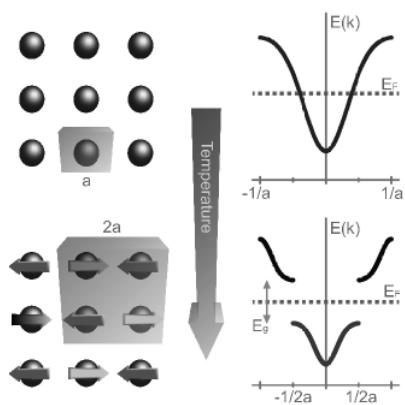


図2：スレーター機構の模式図。（左図）電子スピノン（緑色の矢印）の秩序化によって結晶の最小周期が2倍になった様子を模式的に示している。（右図）左図の結晶の周期性の変化に対応する電子バンド構造の変化の模式図。周期性の変化によってエネルギーギャップが開き、金属的なバンド構造が絶縁体的に変化する様子を模式的に示している。

A. 原著論文

1. Carbon-Induced Ferromagnetism in the Antiferromagnetic Metallic Host Material Mn₃ZnN
Y. Sun, Y. F. Guo, Y. Tsujimoto, J. J. Yang, B. Shen, W. Yi, Y. Matsushita, C. Wang, X. Wang, J. Li, C. I. Sathish, and K. Yamaura
Inorganic Chemistry, 52, 800-806 (2013).
2. Thermodynamic, Electromagnetic, and Lattice Properties of Antiperovskite Mn₃SbN
Y. Sun, Y. F. Guo, Y. Tsujimoto, X. Wang, J. Li, C. I. Sathish, C. Wang, and K. Yamaura
Advances in Condensed Matter Physics 286325 (2013).
3. Continuous magnetic phase transition in half-frustrated Ca₂Os₂O₇
P. Zheng, Y. G. Shi, Q. S. Wu, G. Xu, T. Dong, Z. G. Chen, R. H. Yuan, B. Cheng, K. Yamaura, J. L. Luo, and N. L. Wang
Physical Review B, 86195108 (2012).
4. beta-Vesignieite BaCu₃V₂O₈(OH)(2): a structurally perfect S=1/2 kagome antiferromagnet
H. Yoshida, Y. Michiue, E. Takayama-Muromachi, and M. Isobe
Journal of Materials Chemistry, 22, 18793-18796 (2012).
5. High-Pressure Synthesis, Crystal Structure, and Electromagnetic Properties of CdRh₂O₄: an Analogous Oxide of the Postspinel Mineral M₉Al₂O₄
X. Wang, Y. F. Guo, Y. G. Shi, A. A. Belik, Y. Tsujimoto, W. Yi, Y. Sun, Y. Shirako, M. Arai, M. Akaogi, Y. Matsushita, and K. Yamaura
Inorganic Chemistry, 51, 6868-6875 (2012).
6. Crystal Structural, Magnetic, and Transport Properties of Layered Cobalt Oxyfluorides, Sr₂CoO_{3+x}F_{1-x} (0 <= x <= 0.15)
Y. Tsujimoto, C. I. Sathish, K. P. Hong, K. Oka, M. Azuma, Y. F. Guo, Y. Matsushita, K. Yamaura, and E. Takayama-Muromachi
Inorganic Chemistry, 51, 4802-4809 (2012).
7. Resistive switching phenomenon driven by antiferromagnetic phase separation in an antiperovskite nitride Mn₃ZnN

Y. S. Sun, Y. F. Guo, X. X. Wang, Y. Tsujimoto, Y. Matsushita, Y. G. Shi, C. Wang, A. A. Belik, and K. Yamaura

Applied Physics Letters, 100161907 (2012).

8. Neutron Diffraction Study of Unusual Phase Separation in the Antiperovskite Nitride Mn₃ZnN
Y. Sun, C. Wang, Q. Z. Huang, Y. F. Guo, L. H. Chu, M. Arai, and K. Yamaura
Inorganic Chemistry, 51, 7232-7236 (2012).
9. High-pressure stability relations, crystal structures, and physical properties of perovskite and post-perovskite of NaNiF₃
Y. Shirako, Y. G. Shi, A. Aimi, D. Mori, H. Kojitani, K. Yamaura, Y. Inaguma, and M. Akaogi
Journal of Solid State Chemistry, 191, 167-174 (2012).
10. Superconducting and structural properties of delta-MoC_{0.681} cubic molybdenum carbide phase
C. I. Sathish, Y. F. Guo, X. Wang, Y. Tsujimoto, J. Li, S. B. Zhang, Y. Matsushita, Y. G. Shi, H. F. Tian, H. X. Yang, J. Q. Li, and K. Yamaura
Journal of Solid State Chemistry, 196, 579-585 (2012).
11. Unconventional Colossal Magnetoresistance in Sodium Chromium Oxide with a Mixed-Valence State
H. Sakurai, T. Kolodiazhnyi, Y. Michiue, E. Takayama-Muromachi, Y. Tanabe, and H. Kikuchi
Angewandte Chemie-International Edition, 51, 6653-6656 (2012).
12. Growth of Single-Crystal Ca-10(Pt₄As₈)(Fe_{1.8}Pt_{0.2}As₂)₍₅₎ Nanowiskers with Superconductivity up to 33 K
J. Li, J. Yuan, D. M. Tang, S. B. Zhang, M. Y. Li, Y. F. Guo, Y. Tsujimoto, T. Hatano, S. Arisawa, D. Golberg, H. B. Wang, K. Yamaura, and E. Takayama-Muromachi
Journal of the American Chemical Society, 134, 4068-4071 (2012).
13. Superconductivity suppression of Ba(0.5)K(0.5)Fe_{2-2x}M_{2x}As₍₂₎ single crystals by substitution of transition metal (M = Mn, Ru, Co, Ni, Cu, and Zn)
J. Li, Y. F. Guo, S. B. Zhang, J. Yuan, Y. Tsujimoto, X. Wang, C. I. Sathish, Y. Sun, S. Yu, W. Yi, K. Yamaura, E. Takayama-Muromachi, Y. Shirako, M. Akaogi, and H. Kontani

Physical Review B, 85214509 (2012).

14. Impurity effects on the Fe-based superconductor A(Fe_{1-y}Coy)(2)As-2 (A = Ba and Sr)
J. Li, Y. F. Guo, S. B. Zhang, Y. Tsujimoto, X. Wang, C. I. Sathishab, S. Yu, K. Yamaura, and E. Takayama-Muromachi
Solid State Communications, 152, 671-679 (2012).
15. Superconductivity in Pt Doped BaFe₂As₂
Y. F. Guo, X. Wang, J. Li, S. B. Zhang, K. Yamaura, and E. Takayama-Muromachi
Journal of the Physical Society of Japan, 81064704 (2012).
16. Continuous critical temperature enhancement with gradual hydrogen doping in LaFeAsO_{0.85}H_x
(x=0-0.85)
Y. F. Guo, X. Wang, J. Li, Y. Sun, Y. Tsujimoto, A. A. Belik, Y. Matsushita, K. Yamaura, and E. Takayama-Muromachi
Physical Review B, 86054523 (2012).
17. Magnetic structure determination of Ca₃LiOsO₆ using neutron and x-ray scattering
S. Calder, M. D. Lumsden, V. O. Garlea, J. W. Kim, Y. G. Shi, H. L. Feng, K. Yamaura, and A. D. Christianson
Physical Review B, 86054403 (2012).
18. Magnetically Driven Metal-Insulator Transition in NaOsO₃
S. Calder, V. O. Garlea, D. F. McMorrow, M. D. Lumsden, M. B. Stone, J. C. Lang, J. W. Kim, J. A. Schlueter, Y. G. Shi, K. Yamaura, Y. S. Sun, Y. Tsujimoto, and A. D. Christianson
Physical Review Letters, 108257209 (2012).
19. BiGaO₃-Based Perovskites: A Large Family of Polar Materials
A. A. Belik, D. A. Rusakov, T. Furubayashi, and E. Takayama-Muromachi
Chemistry of Materials, 24, 3056-3064 (2012).
20. Crystal Structures and Properties of Perovskites ScCrO₃ and InCrO₃ with Small Ions at the A Site
A. A. Belik, Y. Matsushita, M. Tanaka, and E. Takayama-Muromachi

Chemistry of Materials, 24, 2197-2203 (2012).

21. Magnetocrystalline anisotropy behavior in the multiferroic BiMnO₃ examined by Lorentz transmission electron microscopy
T. Asaka, M. Nagao, T. Yokosawa, K. Kokui, E. Takayama-Muromachi, K. Kimoto, K. Fukuda, and Y. Matsui
Applied Physics Letters, 101052407 (2012).

D. 招待講演

1. ペロブスカイト型オスミウム酸化物および関連物質の電子物性
山浦 一成
学振研究開専門委員会「産業応用をめざした新物質機能の設計と実証」拡大幹事会 - 4 d、
5 d 電子系材料に関する研究の現状と可能性を探る - , 2013年3月2日, 東京
2. High-pressure synthesis and electromagnetic properties of perovskite osmium oxides and related compounds
K. Yamaura
Divisional Seminar Series, Department of Chemistry and Biochemistry, University of South Carolina, March 18, 2013, Columbia, SC, USA.
3. Strong, tough high temperature superconducting nanowires: synthesis and characterization of whisker crystals of iron-based superconductor
K. Yamaura
The 8th Hokkaido University – Nanjing University Joint Symposium, December 6–8, 2012, Sapporo, Japan.
4. Development of superconducting and correlated materials for materials science and applications
K. Yamaura
Grand Challeng Meeting in Miura Kaigan, November 12-13, 2012, Kanagawa, Japan.
5. Strong, tough high-Tc superconducting nanowires: synthesis and characterization of whisker crystals of Fe-based superconductor
K. Yamaura
1st International Conference on Emerging Advanced Nanomaterials (ICEAN), 22-25 October, 2012, Brisbane, Australia.
6. High-pressure synthesis and magnetic Electromagnetic properties of new composite perovskite and related materials synthesized by a high-pressure and high-temperature method
K. Yamaura
Seminar, Université Pierre et Marie Curie – Sorbonne Univers, July 2, 2012, Paris, France.

7. High-pressure synthesis and magnetic properties of new composite perovskite and related oxides
K. Yamaura
The 4th International Symposium on Structure-Property Relationships in Solid State Materials, June 24-29, 2012, Bordeaux, France.

E. 外部資金の取得状況（2012.4-2013.3）

室町 英治

最先端研究開発プログラム細野プロジェクト（中心研究者：細野秀雄）（サブグループリーダー）：
「超高压を利用した新超電導物質探索」

山浦 一成

独立行政法人科学技術振興機構・先端的低炭素化技術開発事業（代表）：
「スレーター材料のエネルギー変換機能の研究」

独立行政法人物質・材料研究機構・インターユニットシーズ育成研究（代表）：
「革新的スレーター材料の開発とデバイス応用を目指す研究」

最先端研究開発プログラム細野プロジェクト（中心研究者：細野秀雄）（分担者）：
「超高压を利用した新超電導物質探索」

基盤研究（A）（分担）：

「機能性遷移金属酸化物の探索と開発」

物質・材料研究機構 光機能材料化学研究室

(現教員)

客員教授 葉 金花
客員准教授 加古 哲也

(研究概要)

当研究室では金属酸化物を中心に様々な光機能性材料の研究開発を行っている。例えば、それらの材料の1つ、光触媒(半導体)はそのバンドギャップ以上のエネルギーを持つ光が照射されると価電子帯の電子が伝導帶に励起し、電子とホールが生成する(図1)。生成したホールは強い酸化力を持っており、VOC(揮発性有機化合物)などの様々な有害有機物を酸化分解除去でき、環境浄化に貢献することができる。

一方、光照射により生成した電子は還元力を持っており、水から水素などのクリーンエネルギーを作製することができる。現在、我々はこの還元力にも注目し、水素ガスの製造のみならず、地球温暖化ガスの1つである二酸化炭素と水(無機物)からメタンやメタノールなどの有用なエネルギーガスを製造することにも取り組んでいる。また、より効率的に新材料を探索・開発するアプローチの1つとして、第一原理計算に基づく材料設計にも力を入れており、より反応性が高いfacetからなる高活性単結晶光触媒や光吸収特性に優れる酸化チタン光触媒の開発に結びついている(図2)。

これらの材料をさらに高活性化するために錯体重合法、共沈法、水熱合成法、マイクロ波合成法など様々な合成法を駆使して、光触媒ナノチューブ、ナノワイヤー、ナノポーラスマテリアルといったナノ構造化にも取り組んできている。

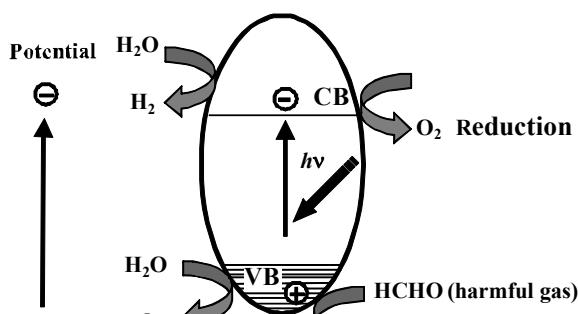


図1 光触媒反応機構のモデル図

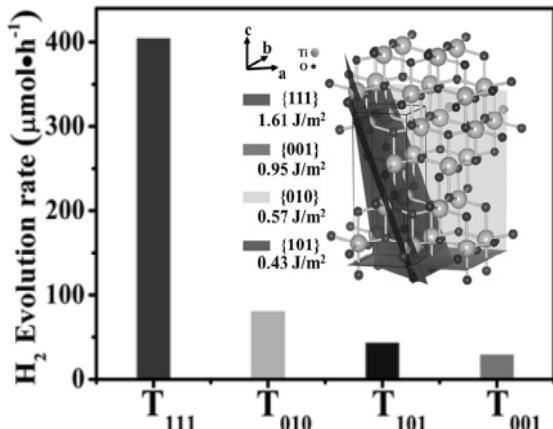


図2 酸化チタン光触媒の各ファセットの水からの水素生成特性と表面エネルギー

A. 原著論文

1. Selective Growth of Metallic Ag Nanocrystals on Ag₃PO₄ Submicro-Cubes for Photocatalytic Applications
Y.P. Bi, H.Y. Hu, S.X. Ouyang, Z.B. Jiao, G.X. Lu, and J.H. Ye
Chem. -Euro. J., Vol.18, 14272-14275 (2012).
2. {Ta12}/{Ta16} Cluster-Containing Polytantalotungstates with Remarkable Photocatalytic H₂ Evolution Activity
S.J. Li, S.M. Liu, S.X. Liu, Y.W. Liu, Q. Tang, Z. Shi, S.X. Ouyang, and J.H. Ye
J. Am. Chem. Soc., Vol.134, 19716-19721 (2012).
3. Photoassisted Fabrication of Zinc Indium Oxide/Oxysulfide Composite for Enhanced Photocatalytic H₂ Evolution under Visible-Light Irradiation
Z.W. Mei, N. Zhang, S.X. Ouyang, Y.J. Zhang, T. Kako, and J.H. Ye
Sci. Technol. Adv. Mater., Vol.13, Art. No.055001 (2012).
4. In Situ Growth of Metal Particles on 3D Urchin-like WO₃ Nanostructures
G.C. Xi, J.H. Ye, Q. Ma, N. Su, H. Bai, C. Wang
J. Am. Chem. Soc., Vol. 134, 6508-6511(2012).
5. The Effects of Crystal Structure and Electronic Structure on Photocatalytic H₂ Evolution and CO₂ Reduction over Two Phases of Perovskite-Structured NaNbO₃
P. Li, S.X. Ouyang, G.C. Xi, T. Kako, and J.H. Ye
J. Phys. Chem. C, Vol. 116, 7621-7628 (2012).
6. Impact of Ligand Modification on Hydrogen Photogeneration and Light-Harvesting Applications Using Cyclometalated Iridium Complexes
Y.J. Yuan, J.Y. Zhang, Z.T. Yu, J.Y. Feng, W.J. Luo, J.H. Ye, and Z.G. Zou
Inorg. Chem., Vol. 51, 4123-4133 (2012).
7. Correlating Long-Lived Photogenerated Hole Populations with Photocurrent Densities in Hematite Water Oxidation Photoanodes
S.R. Pendlebury, A.J. Cowan, M. Barroso, K. Sivula, J.H. Ye, M. Gratzel, D.R. Klug, J.W. Tang,

and J.R. Durrant

Energ. Environ. Sci., Vol. 5, 6304-6312 (2012).

8. Site-Selected Doping of Upconversion Luminescent Er^{3+} into SrTiO_3 for Visible-Light-Driven Photocatalytic H_2 or O_2 Evolution
J.W. Shi, J.H. Ye, L.J. Ma, S.X. Ouyang, D.W. Jing, and L.J. Guo
Chem. -Euro. J., Vol. 18, 7543-7551 (2012).
9. Photoelectrochemical Properties of Nanomultiple $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ pn Junction Photoelectrodes
J.Y. Cao, J.J. Xing, Y.J. Zhang, H. Tong, Y.P. Bi, T. Kako, M. Takeguchi, and J.H. Ye
Langmuir, Vol. 29, 3116-3124 (2013).
10. High-Active Anatase TiO_2 Nanosheets Exposed with 95% $\{100\}$ Facets Toward Efficient H_2 Evolution and CO_2 Photoreduction
H. Xu, S.X. Ouyang, P. Li, T. Kako, and J.H. Ye
ACS Appl. Mater. Inter., Vol. 5, 1348-1354 (2013).
11. TiO_2 Single Crystals Exposed with High-Reactive $\{111\}$ Facets Toward Efficient H_2 Evolution
H. Xu, P. Reunchan, S.X. Ouyang, H. Tong, N. Umezawa, T. Kako, and J.H. Ye
Chem. Mater., Vol. 25, 405-411 (2013).
12. Facile Synthesis of Tetrahedral Ag_3PO_4 Submicro-Crystals with Enhanced Photocatalytic Properties
H.Y. Hu, Z.B. Jiao, H.C. Yu, G.X. Lu, J.H. Ye, and Y.P. Bi
J. Mater. Chem. A, Vol. 1, 2387-2390 (2013).
13. Surface-Coordination-Induced Selective Synthesis of Cubic and Orthorhombic NaNbO_3 and Their Photocatalytic Properties
P. Li, S.X. Ouyang, Y.J. Zhang, T. Kako, and J.H. Ye
J. Mater. Chem. A, Vol. 1, 1185-1191 (2013).
14. An Ion-Exchange Route for the Synthesis of Hierarchical $\text{In}_2\text{S}_3/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ Bulk Composite and Its Photocatalytic Activity under Visible-Light Irradiation

Z.W. Mei, S.X. Ouyang, D.M. Tang, T. Kako, D. Golberg, and J.H. Ye
Dalton Trans., Vol. 42, 2687-2690 (2013).

15. Undoped Visible-Light-Sensitive Titania Photocatalyst
T. Kako, N. Umezawa, K. Xie, and J.H. Ye
J. Mater. Sci., Vol. 48, 108-114 (2013).
16. Concave Trisoctahedral Ag_3PO_4 Microcrystals with High-Index Facets and Enhanced Photocatalytic Properties
Z.B. Jiao, Y. Zhang, H.C. Yu, G.X. Lu, J.H. Ye, and Y.P. Bi
Chem. Commun., Vol. 49, 636-638 (2013).

D. 招待講演

1. Possibilities & Challenges of Nano-photocatalytic Materials for Environmental Remediation and Solar-Fuel Conversion
Jinhua Ye, Shuxin Ouyang, Hua Tong, Naoto Umezawa, Junyu Cao
2012 Chinese Materials Conference, 2012.7.13-18, Taiyuan, China.
2. 複合酸化物半導体光触媒による二酸化炭素の還元・資源化
葉 金花、欧陽 述昕、加古 哲也、梅澤 直人
第12回光触媒研究討論会, 2012.7.10, 東京.
3. Possibilities & Challenges of Solar-Fuel Conversion by Nano-photocatalysis
Jinhua Ye
第13回中国水素エネルギー学会, 2012.9.21-24, Nanjing, China.
4. Nano-photocatalytic Materials: Possibilities and Challenges
Jinhua Ye
The 13th national conference on solar energy photochemistry and photocatalysis, 2012.10.25-28, Wuhan, China.
5. Design of Novel Nano-Photocatalytic Materials for Solar Fuel Conversion and Environmental Remediation
Jinhua Ye
12th International Conference on Clean Energy (ICCE 2012), 2012.10.26-30, Xian, China.
7. Nanoarchitectonics of Novel Photocatalytic Materials
Jinhua Ye, Hua Tong, Shuxin Ouyang, Yingpu Bi, Naoto Umezawa,
PCCP-MANA Symposium, 2012.10.1, Tsukuba.

E. 外部資金の取得状況（2012.4–2013.3）

葉 金花

科学研究費助成事業（特別研究員奨励費）：
「持続可能な低炭素社会の実現に向けた環境・エネルギー再生技術に関する研究」

物質・材料化学研究機構 イオニクス材料化学研究室

(現教員)

客員教授 森 利之

(研究概要)

当研究室では、材料化学をベースに、ナノ領域の構造や組織を制御することで、マクロ物性の設計を行うための、材料合成、材料キャラクタリゼーション及び、得られた特性と構造の関係を合理的に考察するためのシミュレーションを行い、高い化学機能を有する材料の創製を目指した研究を行っています。(図1)

例えば、当研究室において、燃料電池用固体電解質中の粒内・粒界近傍に広がる、わずか数 nm から数十 nm のナノヘテロ構造・組織が、マクロ物性の向上を妨げていることを、初めて明らかにしました。また、このナノヘテロ構造・組織のシミュレーションやナノヘテロ構造の最適化に取り組み、イオン伝導特性、電極特性、燃料電池特性の最大化を目指した研究も行っています。また、Pt と CeO_x の界面に、電荷移動と、これに伴う化学機能を有する、ヘテロ界面構造を作製し、この界面を利用することで、アノードでは CO 被毒特性の改善や、カソードでは 4 電子酸素還元反応特性の向上を確認し、燃料電池の出力評価でも、電極特性向上の効果を実証しました。現在、この考えを非白金族金属と酸化物界面に応用し、燃料電池デバイスの高性能化につながる研究を展開しています。以上のように、エレクトロニクス領域にはない、イオニクス領域における材料化学を基盤に、ナノ組織構造制御による、革新的高化学機能材料(界面)の創製及び燃料電池デバイス応用を目指した基礎研究を行っていきます。

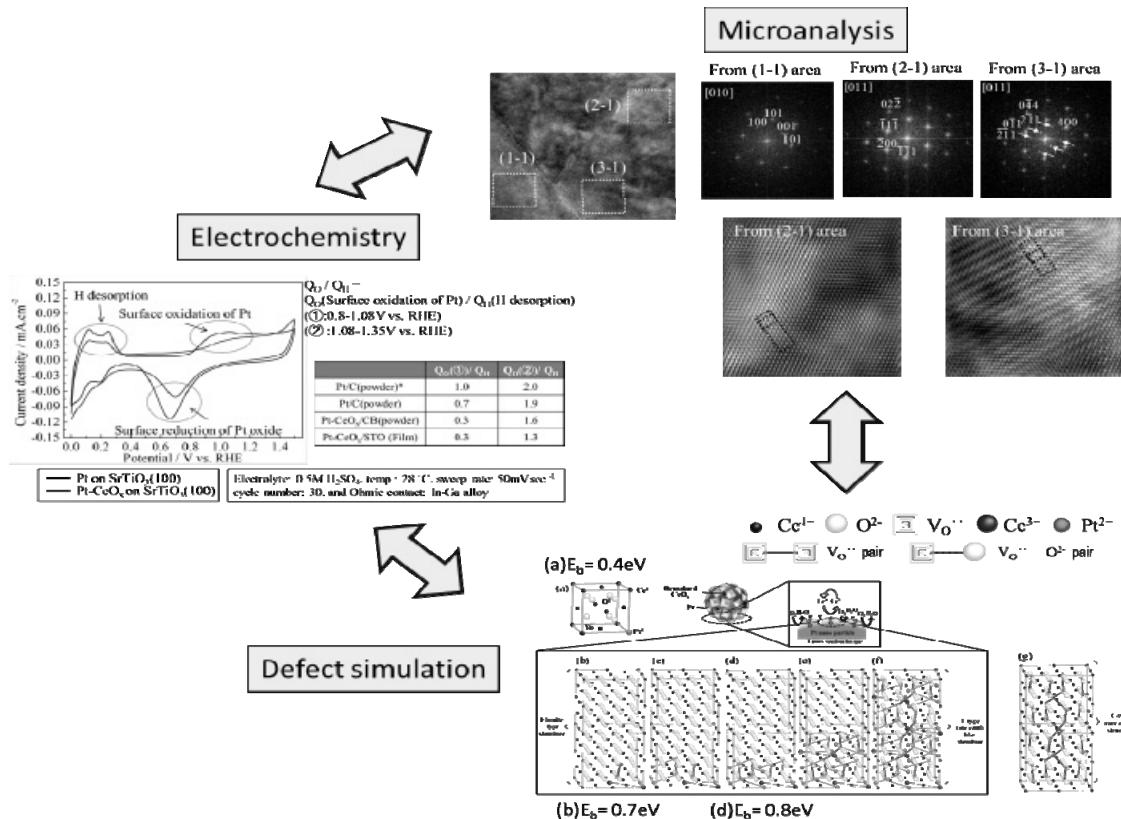


図1 微細構造観察、欠陥構造シミュレーション及び材料合成を組み合わせた燃料電池用電極材料研究の概念図。

A. 原著論文

1. Structures of Defect Clusters on Ceria {111} Surface
J.L.Ma, F.Ye, D.R.Ou, L.L. Li and T.Mori
J. Phys. Chem. C, Vol. 116 (49), 25777–25782 (2012).
2. Improvement of Cathode Performance on Pt-CeO_x by Optimization of Electrochemical Pre-treatment Condition for PEFC Application
K.Fugane, T.Mori, D.R.Ou, P.F.Yan, F.Ye, H.Yoshikawa and J.Drennan
Langmuir, Vol.28(48), 16692-16700(2012).
3. Grain boundary's Conductivity in Heavily Yttrium Doped Ceria
P.F.Yan, T.Mori, A.Suzuki, Y.Y.Wu, G.Auchterlonie, J.Zou and J.Drennan
Solid State Ionics, Vol.222-223, 31-37 (2012).
4. Optimization of Ionic Conductivity in Solid Electrolytes through Dopant-Dependent Defect Cluster Analysis
Z.P.Li, T.Mori, J.Zou, and J.Drennan
Phys. Chem. Chem. Phys., Vol.14(23), 8369–8375(2012).
5. Role of Cerium Oxide in the Enhancement of Activity for Oxygen Reduction Reaction at Pt-CeO_x Nanocomposite Electrocatalyst - An in situ Electrochemical X-ray Absorption Fine Structure Study
T.Masuda, H.Fukumitsu, K.Fugane, H.Togasaki, D.Matsumura, K.Tamura, Y.Nishihata, H.Yoshikawa, K.Kobayashi, T.Mori and K.Uosaki
J. Phys. Chem. C, Vol. 116 (18), 10098–10102 (2012).
6. Incubational Domain Characterization in Lightly Doped Ceria
Z.P.Li, T.Mori, G.Auchterlonie, J.Zou and J.Drennan
J. Solid State Chem., Vol.192, 28-33(2012).
7. Preparation of Highly Ordered Nitrogen Containing Mesoporous Carbon from Gelatin Biomolecule and its Excellent Sensing Performance to Acetic Acid
G.P.Mane, S.N.Talapaneni, C.Anand, V.Shaji, H.Iwai, J.Qingmin, K.Ariga, T.Mori and A.Vinu
Adavanced Functional Materials, Vol.22(17), 3596-3604(2012).
8. Antioxidant-substituted Tetrapyrazinoporphyrazine as a Fluorescent Sensor for Basic Anions
J.P.Hill, N.K.Subbaiyan, F.D'Souza, Y.Xie, S.Sahu, N.M.Sanchez-Ballester, G.J.Richards, T.Mori and K.Ariga
ChemComm, Vol.48(33), 3951-3953(2012).
9. Microstructural Evolution in a CeO₂-Gd₂O₃ System
F.Ye, D.R.Ou and T.Mori
Microscopy and Microanalysis, Vol.18(1), 162-170(2012).
10. Preparation and Performance of Intermediate-temperature Fuel Cells based on Gd-doped Ceria Electrolytes with Different Compositions

Z.M.Li, T.Mori, P.F.Yan, Y.Y.Wu and Z.P.Li
Materials Science and Engineering B, Vol.177(17), 1538-1541(2012).

11. Cerium-reduction-induced Defects Clustering, Ordering, and Associated Microstructure Evolution in Yttrium-doped Ceria
Z.P.Li, T.Mori, F.Ye, D.R.Ou, G.Auchterlonie, J.Zou and J.Drennan
J. Phys. Chem. C, Vol.116(9), 5435-5443(2012).
12. Wet Chemical Synthesis of Nitrogen-doped Graphene towards Oxygen Reduction Electrocatalysts without High-temperature Pyrolysis,
Y.J.Zhang, K.Fugane, T. Mori, L.Niu and J.Ye
J. Mater. Chem., Vol.22(14), 6575-6580(2012).
13. Facile Synthesis and Basic Catalytic Application of 3D Mesoporous Carbon Nitride with a Controllable Bimodal Distribution
S.N.Talapaneni, S.Anandan, G.P.Mane, C.Anand, S.Varghese, A.Manohar, T.Mori and Vinu A
J. Mater. Chem., Vol.22(19), 9831-9840(2012).
14. Synthesis of Nitrogen Rich Mesoporous Carbon nitride with Tunable Pores, Band gaps and Nitrogen Content from a Single Aminoguanidine Precursor
S.N.Talapaneni, G.P.Mane, A.Manohar, T.Mori, and A.Vinu
ChemSusChem., Vol.5(4), 700-708(2012).
15. Nanodomain Formation and Distribution in Gd-doped Ceria
Z.P.Li, T.Mori, G.Auchterlonie, J.Zou, and J.Drennan
Materials Research Bulletin, Vol.47(3), 763-767(2012).

B. 総説・解説・その他

1. 燃料電池の現状・課題と将来の夢
森 利之
耐火物, Vol.64(1), 2-12(2012).
2. Present status and future prospect of design of Pt-cerium oxide electrodes for fuel cell Applications
T. Mori, D.R.Ou, J.Zou and J.Drennan
Progress in Natural Science: Materials International, Vol22(6), 561-571(2012).
3. Polymeric Carbon Nitrides: Semiconducting Properties and Emerging Applications in Photocatalysis and Photoelectrochemical Energy Conversion,
Y.J.Zhang, T.Mori and J. Ye
Science of Advanced Materials, Vol.4(2), 282-291(2012).

C. 著書

1. Analytical TEM/STEM Characterization of Mutual Diffusions Occurred at the Electrolyte-electrode Interfaces in the Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells
Z.P.Li, T.Mori, J.Zou and J.Drennan
Current microscopy contributions to advances in science and technology (A. Méndez-Vilas, Ed.), Vol.2, Formatex Research Center, 1252-1258 (2012).

D 招待講演

1. 燃料電池材料研究
森 利之
第4回 超高効率発電システム検討会, 東京大学生産研主催, 2012年02月13日開催, (東京) .
2. Challenge for Thermal Energy Engineering by using Fuel Cell Technology
T.Mori
Panel Discussion for Thermal Energy Engineering, organized by International Union of Materials Research Society, 2012年09月25日開催, (横浜) .
3. Micro-structural Features of Interfaces in the Doped Ceria for Fuel Cell Applications
T.Mori
IUMRS ICEM 2012, International Union of Materials Research Society (IUMRS), 2012年09月27日, (横浜) .
4. Green Innovation based on Fuel Cell Materials Science between UK and Japan
T.Mori
Scoping Workshop between Japan and UK, 外務省(日本)および英国エネルギー省共催, 2012年10月05日開催, (霞が関) .

E. 外部資金の取得状況 (2012.4-2013.3)

森 利之

基盤研究(B) (代表) (分担者: Pengfei YAN) :

「二酸化炭素排出削減に資するナノヘテロ組織構造制御による家庭用燃料電池デバイスの設計」

日本学術振興会研究助成事業 日豪二国間国際共同研究 (代表)

(分担者: Pengfei YAN、戸ヶ崎寛孝、府金慶介、Shipra Chauhan、Yuan Yuan Wu) :

「分散型電源用酸化物形燃料電池—固体酸化物形電解セルツインデバイス内
微細構造解析」

日本学術振興会 研究助成事業

「最先端研究開発戦略的強化費補助金 頭脳循環を活性化する若手研究者海外派遣プログラム」(代表: 魚崎浩平) (分担: 金 浩徳、森 利之、野口秀典) :

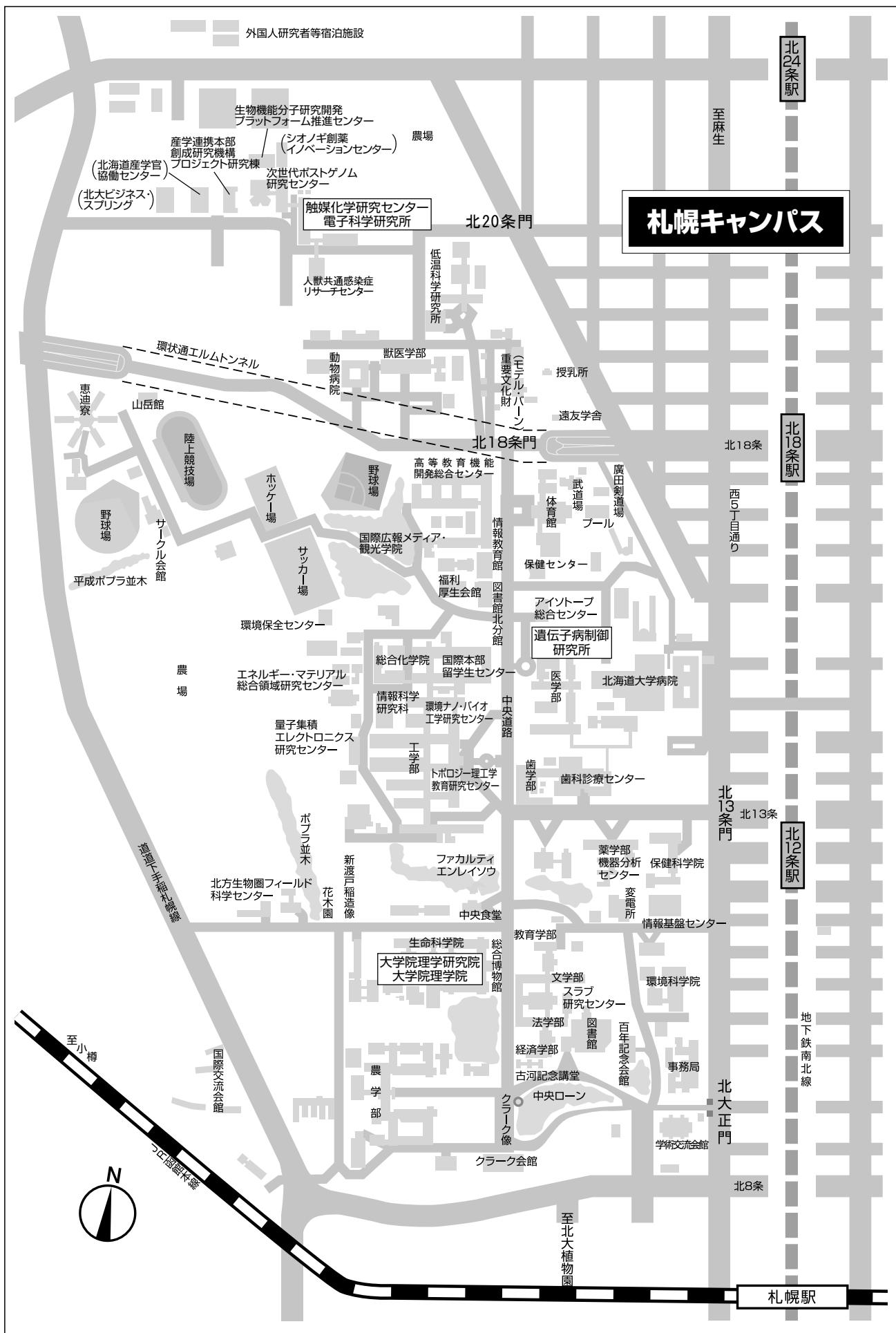
「中温型燃料電池用新規無加湿電解質に関する研究」

F. 受賞関係

府金慶介

International Union of Materials Research Society (IUMRS)- International Conference on Electronic Materials 2012 (ICEM2012), MRS-J Award for Encouragement of Research in Materials Science (奨励賞) (2012.9.28)

「Structural Characterization of Interface between Pt and Ce Oxide Layer in Pt-CeO_x Thin Film Electrode for Polymer Electrolyte Fuel Cell Application」.



編 集： 化學部門・化學専攻編集委員会

(村上洋太・池田勝佳・角五 彰)

発行日： 平成 25 年 7 月 15 日

〒060-0810 札幌市北区北 10 条西 8 丁目

国立大学法人 北海道大学

大学院理学研究院化學部門

大学院理学院化學専攻

化學部門支援室

電話： 011-706-2722

FAX： 011-706-4924
