

2011 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 24 年 7 月

北海道大学 大学院理学研究院化学部門

Annual Report 2011 発刊にあたって

化学部門にとって平成23年度は大きな節目となった年度でした。

平成19年に採択されたグローバル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」は平成23年度に最終年度を迎え、2月21、22日の両日にわたって鈴木章先生を迎えた第5回国際シンポジウム「The 5th GCOE International Symposium: Catalysis as the Basis for the Innovation in Materials Science」を、総合化学院としての最初の国際シンポジウム「The 1st International Symposium of Graduate School of Chemical Sciences and Engineering」と共催の形で開催し、その有終の美を飾りました。過去5年間の間、このグローバルCOEプロジェクトでは、国内外の若手研究者のGCOE博士研究員としての採用や、大学院生の国際学会出席支援、留学生への奨学金等の数多くのプログラムを実施することで、化学部門の研究と教育の活性化に大きな役割を果たしてきました。今後も同様なプロジェクトを積極的に取り入れ、更なる発展を期する次第です。また、このような化学部門での研究と教育を支えていただいた支援室の大原恵美さんと、グローバルCOE理学系分室の福田クミさんが期間満了に伴い退職されました。部門としてその貢献に厚く御礼申し上げます。

一方、学部教育の面における平成23年度の大きな変革として、北海道大学の学部入試における総合入試制度の導入が挙げられます。この制度では、前期入学者の多くが学部2年次になってから希望の学部、学科に配属されることになり、化学科においても前期定員はすべてこの制度で2年次から学科分属されることになりました。この制度では、入学した学生が分属までの1年の間、各学部、学科の内容を見極めて自らの進路を決めることになり、学部、学科にとっては、その研究や教育がいかに魅力的であるか、学生にアピールする発信力が問われることとなりました。化学部門では、この総合理系入試対策として、教員ばかりではなく大学院生、学部学生まで協力して数度の学科説明会を開催し、化学科の研究と教育を発信する試みを行ないました。今後も、部門としての研究や教育の向上とともに、外部に向けた発信力の強化についても取り組んでいきたいと考えております。このように、化学部門におきましては、激動する世界の中でも常にトップクラスの教育および研究をさらに充実、発展できるよう組織、研究室、教員のそれぞれのレベルにおいて種々の取り組みを推進しております。関係各位からのご支援もお願いできましたら幸いです。

本Annual Reportの取りまとめは、池田勝佳准教授が中心となって化学部門広報委員会（委員長加藤昌子教授）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。本Annual Reportをご高覧いただきまして、ご批判、ご助言を賜りますようお願い申し上げます。

平成24年7月

北海道大学
大学院理学研究院 化学部門
部門長 石森浩一郎

構 成 員

(平成24年6月22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
准教授	野呂 武司
助 教	中山 哲
助 教	前田 理

構造化学研究室

教 授	石森浩一郎
助 教	竹内 浩
助 教	内田 毅

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
准教授	張 浩徹
助教	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
准教授	難波 康祐
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

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	高畑	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
----	----	---

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
准教授	西山	宏昭
助教	眞山	博幸

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

分子腫瘍分野

教授	藤田 恭之
助教	梶田美穂子
助教	加藤 洋人

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	14
液体化学研究室	18
固体化学研究室	21
物質化学研究室	24
無機化学研究室	28
錯体化学研究室	31
分析化学研究室	36
有機化学第一研究室	42
有機化学第二研究室	47
有機金属化学研究室	53
有機反応論研究室	60
生物化学研究室	66
生物有機化学研究室	70
触媒化学研究センター	
物質変換化学研究部門	73
集合機能化学研究部門	79
電子科学研究所	
生体分子デバイス研究分野	85
光電子ナノ材料研究分野	89
遺伝子病制御研究所	
分子生体防御分野	93
分子腫瘍分野	96
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	99
超伝導材料化学研究室	104
光機能材料化学研究室	110
イオニクス材料化学研究室	116
北海道大学グローバル COE	
触媒が先導する物質科学イノベーション	120

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物性開拓、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、単原子レベルで欠陥構造の生成が可能であること、さらにその数量を電気化学電位で制御可能であることを見出し、単一分子レベルでの光ナノ加工プロセスに関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単分子層修飾し、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))、高活性な酸素還元触媒能をもつカーボン材料を実現するために、電気化学重合および化学気相合成法を用いて、触媒活性サイトの構造や数量、密度が制御されたカーボ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。

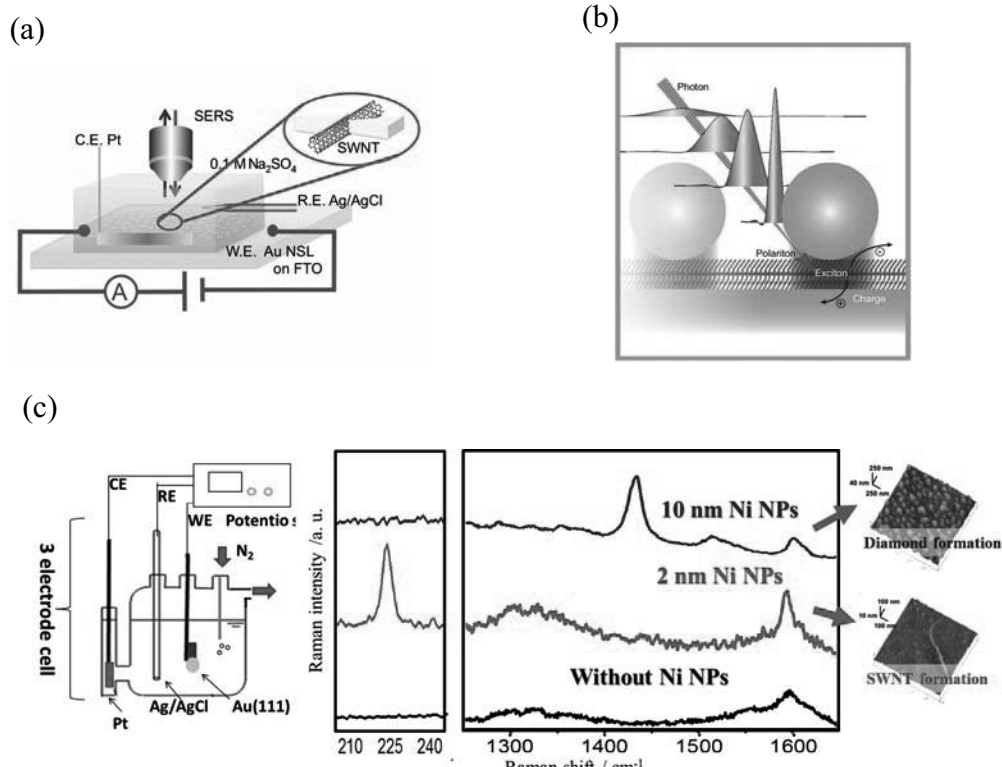


Fig.1 (a) 局所プラズモン光増強電場によるナノチューブのナノレベルでの光ナノ加工の概念図. (b) 金属ナノ構造のプラズモン共鳴を利用した光ナノアンテナの概念図. (c) 電気化学プロセスによる構造制御カーボン材料合成の概念図.

A. 原著論文

1. Near-Infrared Plasmon-Assisted Water Oxidation
Y. Nishijima, K. Ueno, Y. Kotake, K. Murakoshi, H. Inoue and H. Misawa
J. Phys. Chem. Lett., Vol. 3, 1248-1252 (2012).
2. Enhanced Brownian Ratchet Molecular Separation Using a Self-Spreading Lipid Bilayer
T. Motegi, H. Nabika and K. Murakoshi
Langmuir, Vol. 28, 6656-6661 (2012).
3. Optical Antenna for Photo-Functional Molecular System (Concepts)
K. Ikeda and K. Uosaki
Chemistry – A European Journal, Vol. 18, 1564-1570 (2012).
4. Dynamics of Gold Nanoparticle Assembly and Disassembly Induced by pH Oscillations
H. Nabika, T. Oikawa, K. Iwasaki, K. Murakoshi and K. Unoura
The Journal of Physical Chemistry C, Vol. 116(10), 6153-6158 (2012) .
5. Metal Atomic Contact under Electrochemical Potential Control
M. Kiguchi and K. Murakoshi
Journal of Physics : Condensed matter Vol. 24, 164212 (2012).
6. Polarization Characteristics of Surface-enhanced Raman Scattering from a Small Number of Molecules at the Gap of a Metal Nano-dimer
F. Nagasawa, M. Takase, H. Nabika and K. Murakoshi
Chem. Commun., Vol. 47, 4514-4516 (2011).
7. Spectroscopy and PhotoElectrochemistry of Organic Monolayers within Sphere-plane Gold Nano-gaps
K. Ikeda
Electrochemistry, 79(10) 768-772 (2011).
8. Acceleration of Photochromicring-Opening Reaction of Diarylethenederivatives by Excitation of Localized Surface Plasmon
Y. Tsuboi, R. Shimizu, T. Shoji, N. kitamura, M. Takase and K. Murakoshi
Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 221(2-3), 250-255 (2011).
9. Plasmonic Enhancement of Photoinduced Uphill Electron Transfer in a Molecular Monolayer System
K. Ikeda, K. Takahashi, T. Masuda and K. Uosaki
Angew. Chem. Int. Ed., Vol. 50(6), 1280-1284 (2011).
10. Crystal Face Dependent Chemical Effects in Surface Enhanced Raman Scattering at Atomically Defined Gold Facets
K. Ikeda, S. Suzuki and K. Uosaki
Nano Lett., Vol. 11, 1716-1722 (2011).

11. Phosphine Sulfides as an Anchor Unit for Single Molecule Junction
A. Fukazawa, M. Kiguchi, S. Tange, Y. Ichihashi, Z. Qiang, T. Takahashi, T. Konishi, K. Murakoshi, Y. Tsuji, S. Alekandar, K. Yoshizawa and S. Yamaguchi
Chem. Lett., Vol. 2, 174 (2011).
12. Detection of Adsorption Sites at the Gap of a Hetero-Metal Nano-Dimer at the Single Molecule Level
M. Takase, Y. Sawai, H. Nabika and K. Murakoshi
J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry, Vol. 221, 169-174 (2011).
13. Surface-Enhanced Raman Scattering at Well-Defined Single Crystalline Faces of Platinum-Group Metals Induced by Gap-Mode Plasmon Excitation
K. Ikeda, J. Sato, K. Uosaki
J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry, Vol. 221, 175-180 (2011).
14. Inhomogeneous Molecular Distribution in Self-Spreading Lipid Bilayers on Solid/Liquid Interface
H. Nabika, T. Sumida and K. Murakoshi
Current Drug Discovery Technology, Vol. 8, 301-307 (2011).
15. Polarization Characteristics of Surface-enhanced Raman Scattering from a Small Number of Molecules at the Gap of a Metal Nano-dimer
F. Nagasawa, M. Takase, H. Nabika and K. Murakoshi
Chem. Commun., Vol. 47, 4514-4516 (2011).
16. Control of Dynamics and Molecular Distribution in a Self-spreading Lipid Bilayer using Surface-Modified Metal Nanoarchitecture
H. Nabika, M. Oowada and K. Murakoshi
Phys. Chem. Chem. Phys., Vol. 13(13), 5561-5564 (2011).

C. 著書

1. 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. Towards Control of Plasmon-Induced Photochemical Reactions at the Single Molecule Level
K. Murakoshi
2nd International Symposium on Center for Creation of Functional Materials, 2012.2.9-10, Tsukuba, Japan.
2. Anisotropic Polarization of a Single Molecule at Metal Nanogap under Illumination
K. Murakoshi

The 3rd Asian Spectroscopy Conference, 2011.11.28-12.1, Xiamen, China.

3. 表面増強ラマン散乱における金属-分子界面の問題
池田勝佳
2011 年度分光学会北海道支部シンポジウム, 2011.10.6, 札幌
4. 原子・分子レベルで制御された金属-有機分子界面におけるプラズモニック光化学
池田勝佳
第5回分子科学討論会, 2011.9.20-23, 札幌.
5. Depolarization Behavior of Raman Scattering Photons from a Gap of Metal Nanodimer
K. Murakoshi, F. Nagasawa, M. Takase, H. Nabika
XXV International Conference on Photochemistry ICP2011, 2011.8.7-12, Beijing, China.
6. Monitoring Plasmon-Assisted Photochemical Reaction at Metal Nanogap by Surface-Enhanced Raman Scattering
K. Murakoshi
Seminaire SOLEIL, 2011.6.20, Paris, France.
7. 構造規制電極におけるプラズモニクス
池田勝佳
第27回ライラックセミナー・第17回若手研究者交流会, 2011.6.19, 小樽.
8. 電極触媒および光機能性分子修飾電極におけるプラズモン共鳴の利用
池田勝佳
統合物質創製化学推進事業第二回若手研究会, 2011.5.28, 千歳.
9. Plasmon-Assisted Nano-Processing of an Individual Single-Walled Carbon Nanotube
Kei Murakoshi.
219th Electrochemical Society Meeting (ECS), 2011.5.2, Montreal, Canada.
10. Plasmonic Enhancement of Photo-Energy Conversion in Organic Monolayer System
K. Ikeda, K. Uosaki
219th Electrochemical Society Meeting (ECS), 2011.5.2, Montreal, Canada.

E. 外部資金の取得状況 (2011.4-2012.3)

村越敬

基盤研究 (B) (代表) (分担者: 池田勝佳、保田諭):

「二次元分子膜の局所変調による少数分子制御」

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」

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

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」

若手研究(B)（代表）：

「金属－分子－金属接合における量子論的振る舞いに基づく光学および電気特性の研究」

文部科学省・委託事業「ナノ材料科学環境拠点」(参画機関代表)：

「電極触媒界面の最適化と構造解析」

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)：

「構造規制相界面における重たいフォトンの利用」

保田諭

若手研究(B)（代表）：

「単一単層カーボンナノチューブのユニット成長制御と機能サイト導入」

特定領域研究（代表）：

「単一単層カーボンナノチューブへの構造制御欠陥の自在導入」

カシオ科学振興財団 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」

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」

高瀬舞

平成23年度特別研究員奨励費（代表）：

「金属微小構造による局所場での光分子制御」

茂木俊憲

平成23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）：

「固液界面における単分子の局在電場応答」

F. 受賞関係

池田 勝佳

田中貴金属 MMS 賞 (2011.5.31)

「貴金属ナノギャップ構造の光アンテナ機能を利用した高効率光電変換」

アジア光化学協会奨励賞 (2012.1.11)

「Plasmonic spectroscopy and photochemistry at atomically defined metal surfaces」

保田 諭

第 14 回公益信託スペック地球環境研究・技術基金 奨励賞 (2011.8.31)

「単原子レベルでの触媒活性サイト制御導入と高機能燃料電池カーボン触媒の開発」

高瀬 舞

ナノ学会第 9 回大会 若手優秀発表賞 (2011.6.3)

「規則配列 Au-Ag ヘテロ dimer 構造における表面増強ラマン散乱」

長澤 文嘉

第 27 回ライラックセミナー・第 17 回若手研究者交流会ポスター賞 (2011.6.18)

「金属ナノギャップにおける少数分子の偏光表面増強ラマン散乱計測」

内山 沙里

化学系学協会北海道支部 2012 年冬季研究発表会優秀講演賞 (2012.2.10)

「白金族の金属を用いたナノ構造基板作成とそのプラズモン共鳴特性の評価」

量子化学研究室

(現教員)

教授 武次 徹也
准教授 野呂 武司
助教 中山 哲
助教 前田 理 (平成24年2月着任)

(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、23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

また、原子核の量子効果を考慮した手法開発も行い、クラスター展開法を基にした量子多体系ダイナミクス法やトンネル分裂の計算手法を提案し、電子状態計算プログラムパッケージとリンクした。計算効率を上げる試みも同時に行い、第一原理 (ハイブリッド) モンテカルロ法やメタダイナミクス法の効率的なサンプリング手法、内部自由度を拘束する手法の開発を行った。

II. 電子状態計算手法の開発と応用

K-Xe までの新たに開発した相対論を考慮したセグメント型縮約 GTF 基底関数に、これまで開発してきた電子相関用基底関数を組み合わせることで冗長性を取り除き、従来の基底関数に比べて格段にコンパクトで良好な結果を与える基底関数を作成した。さらに、典型元素の内殻電子の電子相関を考慮した基底関数の開発を行ない、典型元素のテスト計算の結果、これまでにない良好な実験値との一致を得た。

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てきた。23年度、具体的には(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 ナノリボンによる酸素還元、(iv)BN 基板上の金属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、Global Reaction Route Mapping 法および Artificial Force Induced Reaction 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。23年度は、大気化学で重要な NO₃ ラジカル光分解反応への応用や、有機金属触媒サイクルの自動解析への展開を行った。また、不斉触媒反応や酵素反応への応用へ向けたプログラム開発も進め、その試験運用を進めた。

A. 原著論文

1. A Computational Investigation of H₂ Adsorption and Dissociation on Au Nanoparticles Supported on TiO₂ Surface
A. Lyalin and T. Taketsugu
Faraday Discussions, Vol. 152, 185-201 (2011).
2. Finding Minimum Structures on the Seam of Crossing in Reactions of Type A + B → X: Exploration of Nonadiabatic Ignition Pathways of Unsaturated Hydrocarbons
S. Maeda, R. Saito, and K. Morokuma
J. Phys. Chem. Lett., Vol. 2, 852-857 (2011).
3. Excited State Roaming Dynamics in Photolysis of Nitrate Radical
H. Xiao, S. Maeda, and K. Morokuma
J. Phys. Chem. Lett., Vol. 2, 934-938 (2011).
4. Ab Initio Molecular Dynamics Study of the H₂ Formation Inside POSS Compounds
T. Kudo, T. Taketsugu and M. S. Gordon
J. Phys. Chem. A, Vol. 115, 2679-2691 (2011).
5. Thermal Decomposition of 2-Butanol as a Potential Nonfossil Fuel: A Computational Study
A. M. El-Nahas, A. H. Mangood, H. Takeuchi, and T. Taketsugu
J. Phys. Chem. A, Vol. 115, 2837-2846 (2011).
6. Concerted or Stepwise Mechanism? CASPT2 and LC-TDDFT Study of the Excited-State Double Proton Transfer in the 7-Azaindole Dimer
X.-f. Yu, S. Yamazaki, and T. Taketsugu
J. Chem. Theo. Comp., Vol. 7, 1006-1015 (2011).
7. Molecular Mechanisms of the Photostability of Indigo
S. Yamazaki, A. L. Sobolewski, and W. Domcke
Phys. Chem. Chem. Phys., Vol. 13, 1618-1628 (2011).
8. A Significant Role of the Totally Symmetric Valley-Ridge Inflection Point in the Bifurcating Reaction Pathway
Y. Harabuchi and T. Taketsugu
Theo. Chem. Acc., Vol. 130, 305-315 (2011).
9. Finding Reaction Pathways of Type A + B → X: Toward Systematic Prediction of Reaction Mechanisms
S. Maeda and K. Morokuma
J. Chem. Theory Comput., Vol. 7, 2335-2345 (2011).
10. Temperature Dependences of Rate Coefficients for Electron Catalyzed Mutual Neutralization
N. S. Shuman, T. M. Miller, J. F. Friedman, A. A. Viggiano, S. Maeda, and K. Morokuma
J. Chem. Phys., Vol. 135, 024204 (2011).

11. Ultrafast Nonradiative Decay of Electronically Excited States of Malachite Green: ab initio Calculations
A. Nakayama and T. Taketsugu
J. Phys. Chem. A, Vol. 115, 8808-8815 (2011).
12. Role of the Support Effects on the Catalytic Activity of Gold Clusters: A Density Functional Theory Study
M. Gao, A. Lyalin, and T. Taketsugu
Catalysts, Vol. 1, 18-39 (2011).
13. Ab Initio Molecular Dynamics Approach to Tunneling Splitting in Polyatomic Molecules
Y. Ootani and T. Taketsugu
J. Comp. Chem., Vol. 33, 60-65 (2012).
14. 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).
15. 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 (2012).
16. Exploring Multiple Potential Energy Surfaces: Photochemistry of Small Carbonyl Compounds
S. Maeda, K. Ohno, and K. Morokuma
Adv. Phys. Chem., Vol. 2012, 268124 (2012).
17. 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).
18. 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).
19. 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).
20. 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).

21. Segmented Contracted Basis Sets for Atom H Through Xe: Sapporo-(DK)-nZP (n=D,T,Q)
T. Noro, M. Sekiya, and T. Koga
Theo. Chem. Acc., Vol. 131, 1124 (2012).
22. 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).

B. 総説・解説・その他

1. トンネル内のほうが速度が速い? —一次元ナノチャンネル内の高速プロトン移動—
中山哲
化学 Vol. 66, No.7, 65-66 (2011).
2. 化学反応経路の自動探索
大野公一・前田理
Mol. Sci., Vol. 5, A0042 (2011).

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 1094), Ed. S. Tanaka, S. M. Rothstein, and W. A. Lester Jr., Chapter 3, pp 27-40.

D. 招待講演

1. 非断熱効果とトンネル効果を実装した *ab initio* ダイナミクスの展開
武次徹也
スーパーコンピュータワークショップ2011「分子科学プログラムライブラリの充実にむけて」, 2011.1.24-25, 岡崎.
2. Extension of Ab initio Molecular Dynamics Approach to Excited-State Reactions and Tunneling Reactions
T. Taketsugu
The 4th JCS symposium on Theoretical Chemistry, May 18-20, 2011.5.18-20, Liblice, Czech.
3. Incorporation of Nuclear Quantum Effects to Ab Initio Molecular Dynamics Approach
T. Taketsugu
The 7th Congress of the International Society for Theoretical Chemical Physics (ISTCP-VII), 2011.9.2-8, Waseda, Japan.

4. 実在系への展開を目指した第一原理反応ダイナミクス
武次徹也
第5回分子科学討論会, 2011.9.20-23, 札幌.
5. Theoretical Approach to Excited-State Dynamics and Tunneling Splitting
T. Taketsugu
The 7th Nanjing Univ. -Suzhou Univ.- Hokkaido Univ.- NIMS/MANA Joint Symposium on Frontiers of Chemistry, 2011.11.10-13, Suzhou, China.
6. 貴金属フリー酸素還元触媒への量子化学的アプローチ
武次徹也
次世代スーパーコンピュータプロジェクトナノ分野グランドチャレンジ研究開発 ナノ統合拠点物性科学WG・分子科学WG 合同研究会 燃料電池 No.5, 2011.12.26-27, 神戸.
7. 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.
8. 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
MATRIX2011, 2011.7.10-15, Vancouver, Canada.
9. Nonradiative Decay of Electronically Excited States of Triphenyl Methane Dyes
A. Nakayama
The 14th Asian Chemical Congress, 2011.9.5-8, Bangkok, Thailand.
10. A New Paradigm for Finding Reaction Pathways for Organic Multicomponent Reactions
S. Maeda
The First International Symposium on Computational Sciences (ISCS2011), 2011.4.19, Shanghai, China.
11. Finding Unexpected Reaction Pathways using Automated Reaction Route Finders
S. Maeda
The World Association of Theoretical and Computational Chemists (WATOC) 2011, 2011.7.21, Santiago de Compostela, Spain.
12. Finding Chemical Reaction Pathways: Toward Systematic Prediction of Reaction Mechanisms
S. Maeda
Fukui International Symposium for Theoretical and Computational Chemistry, 2011.8.31, Kyoto, Japan.
13. A Computational Investigation of H₂ Adsorption and Dissociation on Au Nanoparticles Supported on TiO₂ Surface
A. Lyalin
Faraday Discussion 152 Gold, 2011.7.4-6, Cardiff, UK.

14. 核酸塩基と塩基対の光化学
山崎祥平
第40回尾張コンプレックスセミナー, 2011.1.26, 名古屋.
15. Molecular Mechanisms of the Photostability of Nucleic Acid Bases
S. Yamazaki
The 14th Asian Chemical Congress, 2011.9.5-8, Bangkok, Thailand.

E. 外部資金の取得状況 (2010.4-2011.3)

武次徹也

基盤研究 (B) (代表) (分担者: 野呂武司、中山哲) :
「第一原理反応動力学の多角的展開と汎用プログラムの開発」

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) :
「貴金属フリー・ナノハイブリッド触媒の創製」

野呂武司

基盤研究 (C) (代表) :
「相対論を考慮したセグメント型基底関数の開発」

中山哲

若手研究 (B) (代表) :
「量子液体の動力学的手法の開発とその同種粒子系への拡張」

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) :

小野ゆり子

若手研究 (B) (代表) :
「消えたキセノンの謎の解明に向けた量子化学計算によるアプローチ」

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

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

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」

原潤祐

財団法人北海道大学クラーク記念財団 博士後期課程在学学生研究助成（代表）：

「全対称振動変曲点を有する分岐反応の理論的研究」

F. 受賞関係

前田理

第6回 PCCP Prize (2012 .2. 7)

「Development and Application of Automated Reaction Path Search Methods」

高 敏

ISTCP-VII Fujitsu Poster Prize (2011. 9. 8)

「Catalytic activity of gold clusters on the 'inert' h-BN surface」

原潤祐

ISTCP-VII Fujitsu Poster Prize (2011. 9. 8)

「Theoretical study of bifurcating reactions accompanying the totally-symmetric valley-ridge inflection point」

第1回CSJ化学フェスタ 優秀ポスター発表賞 (2011.11.15)

「多方向分岐反応に関する理論的解析」

構造化学研究室

(現教員)

教授 石森浩一郎
助教 竹内 浩
助教 内田 毅

(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解だけではなく、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や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. NMR Basis for Interprotein Electron Transfer Gating between Cytochrome *c* - Cytochrome *c* Oxidase
K. Sakamoto, M. Kamiya, M. Imai, K. Shinzawa-Ito, T. Uchida, K. Kawano, S. Yoshikawa, and K. Ishimori
Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A., Vol. 108, 12271-12276 (2011).
2. Probing Phenylalanine Environments in Oligomeric Structures with Pentafluorophenylalanine and Cyclohexylalanine
T. Nomura, R. Kamada, I. Ito, K. Sakamoto, Y. Chuman, K. Ishimori, Y. Shimohigashi, and K. Sakaguchi
Biopolymer, Vol. 95, 410-419 (2011).
3. A Theoretical Investigation on Optimal Structures of Ethane Clusters (C₂H₆)_n with $n \leq 25$ and Their Building-up Principle
H. Takeuchi
J. Comput. Chem., Vol. 32, 1345-1352 (2011).
4. Unusual Heme Binding in the Bacterial Iron Response Regulator Protein (Irr): Spectral Characterization of Heme Binding to Heme Regulatory Motif
H. Ishikawa, M. Nakagaki, A. Bamba, T. Uchida, H. Hori, M. R. O'Brian, K. Iwai, and K. Ishimori
Biochemistry, Vol. 50, 1016-1022 (2011).
5. Identification and Functional and Spectral Characterizations of a Novel Globin-Coupled Histidine Kinase from *Anaeromixobacter* sp. Fw109-5
K. Kitanishi, K. Kobayashi, T. Uchida, K. Ishimori, J. Igarashi, and T. Shimizu
J. Biol. Chem., Vol. 286, 35522-35534 (2011).
6. Theoretical Investigation on Structural Properties of Ethylene Clusters (C₂H₄)_n ($n \leq 25$)
H. Takeuchi
Comput.Theor. Chem., Vol. 970, 48-53 (2011).
7. 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).
8. The Structural Investigation on Small Methane Clusters Described by Two Different Potentials
H. Takeuchi
Comput. Theor. Chem., Vol. 986, 48-56 (2012).
9. Function of Heme Regulatory Motif in the Oxidative Modification for Transcriptional Regulation
T. Tatsukawa, T. Uchida, and K. Ishimori
Peptide Sci., Vol. 2011, 191-192 (2012).

10. 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).

C. 著書

1. Heme Binding Characteristics of Mouse PER1, a Transcriptional Regulatory Factor Associated with Circadian Rhythms
R. Nagata, M. Harada, K. Kitanishi, J. Igarashi, T. Uchida, K. Ishimori, and T. Shimizu (共著)
Circadian Rhythms: Biology, Cognition and Disorders, Golovkin, L. and Maliszewicz, A., eds, pp. 133-160, Nova Science Publishers, (2011).

D. 招待講演

1. Heme-Mediated Iron Regulation
H. Okutani, Y. Miyaji, Y. Takeda, T. Uchida, K. Iwai, and K. Ishimori
平成23年度日本生化学会九州支部例会シンポジウム, 2011.5.21-22, 久留米.
2. Interactions in Electron Transfer Complex between Cytochrome *c* and Cytochrome *c* Oxidase
K. Ishimori
Third Georgian Bay International Conference on Bioinorganic Chemistry (CanBIC-2011), 2011.5.31-6.3, Parry Sound, Ontario, Canada.
3. 蛋白質立体構造形成過程における分子体積変化の追跡と水和
石森浩一郎
第11回蛋白質科学会年会, 2011.6.7-9, 大阪.
4. Oxygen Activation and Oxidative Modification in Heme-Regulated Proteins
K. Ishimori
14th Asian Chemical Congress, 2011.9.5-8, Bangkok, Thailand.
5. Interactions in Electron Transfer Complex between Cytochrome *c* and Cytochrome *c* Oxidase
K. Ishimori, K. Sakamoto, Y.-H. Lee, N. Nomoto, M. Imai, K. Shinzawa-Itoh, T. Uchida, Y. Goto, and S. Yoshikawa
第49回日本生物物理学会年会, 2011.9.16-18, 播磨.
6. ヘムの結合による鉄代謝制御タンパク質 IRP の機能制御機構
奥谷博考、宮地祐樹、武田有紀子、内田毅、岩井一宏、石森浩一郎
第84回日本生化学会大会, 2011.9.21-24, 京都.
7. Interactions in Electron Transfer Complex between Cytochrome *c* and Cytochrome *c* Oxidase
K. Ishimori
7th Nanjing-Suzhou-Hokkaido-NIMS/MANA Joint Symposium on Frontiers of Chemistry, 2011.11.10-12, Nanjing, China.

E. 外部資金の取得状況 (2010.4-2011.3)

石森浩一郎

基盤研究(B) (代表) (分担者: 内田 毅) :

「ヘムをシグナル伝達分子として機能する蛋白質制御系の構造化学的基盤」

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 毅) :

「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」

F. 受賞関係

関根由可里

日本化学会北海道支部夏季研究発表会優秀講演賞 (2011.7.23)

「ミトコンドリア呼吸鎖でのシトクロムcによる新規の過酸化水素除去サイクルの検討」

日本化学会北海道支部冬季研究発表会ポスター賞 (2012.2.2)

「コレラ毒素産生性*Vibrio cholerae*由来HutZにおけるヘム分解機構の解明」

日本生物物理学会北海道支部例会発表賞 (2012.3.6)

「コレラ菌由来HutZによるヘムの分解過程の詳細な検討」

今井瑞依

日本生物物理学会北海道支部例会発表賞 (2012.3.6)

「シトクロムc-シトクロムc酸化酵素間の電子伝達における相互作用界面の構造変化による制御機構」

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および取り込まれた重水素分子の運動性のin-situ固体NMRによる研究、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、酸素吸蔵と発光性の研究、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氣的相互作用の固体NMRなどによる研究、3. オレイン酸からなるベシクルへのアゾベンゼン誘導体導入によるベシクル形状の光照射による制御の研究、4. 錯体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、5. 固体状態における三次元ネットワークと一次元鎖構造の擬可逆的変換の研究などを展開しました。また新規機能性物質などでは、X線結晶構造解析ができる程度の小さな結晶しか得られないものが多くありますが、これらの物性解明のために、 μg オーダーの試料で単結晶NMR測定ができるように、マイクロコイルNMRの開発も行っています。

Cu(II)イオンがつくる錯体の固体状態における三次元ネットワークと一次元鎖構造の擬可逆的変換の結果を図1に示します。

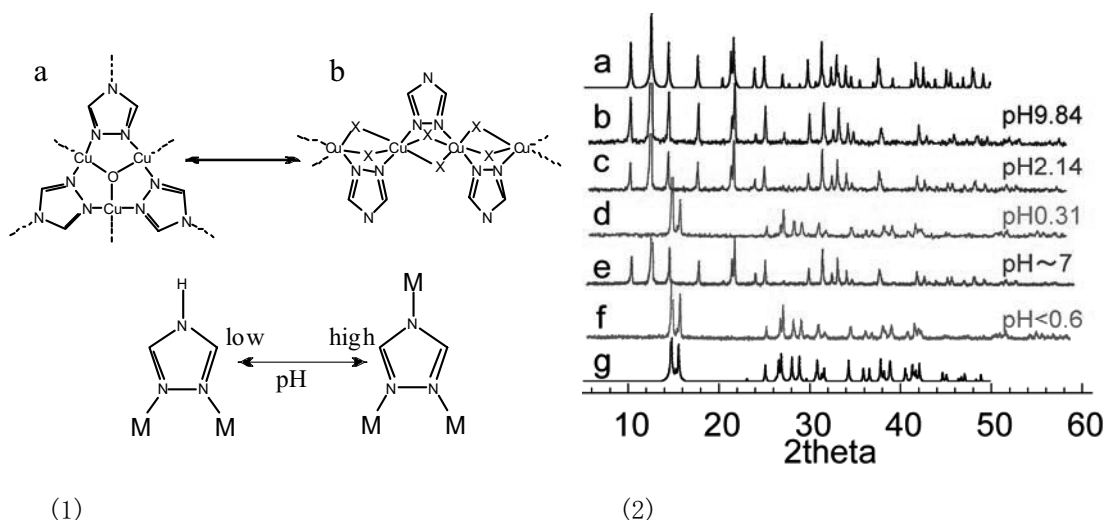


図1. (1)三次元ネットワーク構造における配位モード(トリアゾールの三座配位)と一次元鎖構造における配位モード(トリアゾールの二座配位)。これらの錯体は水に不溶であるが結晶を懸濁させた水溶液のpHにより可逆的に、瞬時に構造を変換できる。(2)粉末X線回折の測定結果。(a)は三次元ネットワーク構造の単結晶X線結晶構造解析の結果から計算したパターン。(g)は一次元鎖構造の単結晶X線結晶構造解析の結果から計算したパターン。(b)~(f)はこの順番に、結晶を懸濁させた水溶液のpHを変化させて構造変化させたもの。pH変化により可逆的に三次元ネットワーク構造(a)と一次元鎖構造(g)の間で変化することが解る。また、三次元ネットワーク構造から一次元鎖構造への変換は、粉末結晶を気体状態のHClに触れさせることによっても瞬時に進行する。

A. 原著論文

1. Homo-chiral self-assemblies and magnetic studies of M(II)-2,2-bipyridine-4,4-dicarboxylate coordination polymers.
P-Z Li, N. Muramatsu, G. Maruta, S. Takeda, Q. Xu
Inorg. Chem. Commun., Vol. 14, 411-414 (2011).
2. Reversible Solid State Structural Conversion between Three-dimensional Network and One-dimensional Chain of Cu(II) Triazole Coordination Polymers in Acidic/Basic- Suspensions or Vapors.
T. Yamada, G. Maruta, S. Takeda
Chem. Commun., Vol. 47, 653-655 (2011).
3. Design and Synthesis of Photocleavable Biotinylated-Dopamine with Polyethyleneoxy Photocleavable Linkers.
K. Hanaya, Y. Kageyama, M. Kitamura, S. Aoki
Heterocycles, Vol. 82, 1601-1615 (2011).
4. Compartment size dependence of performance of polymerase chain reaction inside giant vesicles.
Koh-ichiroh Shohda, Mieko Tamura, Yoshiyuki Kageyama, Kentaro Suzuki, Akira Suyama and Tadashi Sugawara
Soft Matter, Vol. 7, 3750-3753 (2011).
5. Huge dielectric response and molecular motions in paddle-wheel [Cu (Adamantylcarboxylate) (DMF)]_n•(DMF).
Q. Ye, K. Takahashi, N. Hoshino, T. Kikuchi, T. Akutagawa, S-I. Noro, S. Takeda, T. Nakamura,
Chemistry - A European Journal, Vol. 17, 14442-14449 (2011).

C. 著書

1. 核磁気共鳴 (NMR)
武田定
物理化学実験法 第5版, 千原秀昭 監修, 徂徠道夫・中澤康浩 編集, pp. 40-48, 東京化学同人 (2011).
2. 固体物質の核磁気共鳴 (固体NMR)
武田定
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).
3. 固体NMR
武田定
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. Reversible Structural Conversion between a 3D-network and a 1D-chain of Coordination Polymer, and Magnetism.
Sadamu Takeda
The 7th Nanjing-Suzhou-Hokkaido-NIMS/MANA Joint Symposium on Frontiers of Chemistry
2011. 11. 10 - 12, Suzhou University, China.

E. 外部資金の取得状況 (2011.4-2012.3)

武田定

基盤研究(B) (代表) (分担者: 丸田悟朗):
「錯体物質への水素吸蔵状態と微結晶内水素拡散の解明および光照射による吸脱着制御」

挑戦的萌芽研究 (代表)
「非対称な結晶チャンネル中でのプロトンポンプ」

景山義之

笹川科学研究助成 (代表):
「オレイン酸を主成分とする螺旋状超分子の形成挙動に対する添加分子の役割の解明」

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」

固体化学研究室

(現教員)

教授 稲辺 保
准教授 原田 潤 (平成 24 年 1 月着任)
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、光非線形効果など)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。

特に、23 年度は有機結晶界面の導電特性を変調させる新しい手法として「接触型ドーピング」について精力的に研究を進め、TTF 結晶と TCNQ 結晶の高伝導性接触界面では接触面を通しての電荷注入だけでなく、導電性 TTF-TCNQ ナノ結晶が界面に成長することを明らかにしている(図 1)。

また、一方の結晶を電荷移動錯体にした場合でも導電性を変調させることが可能で、基底状態が中性の錯体結晶表面では導電性錯体ナノ結晶成長による高伝導化、基底状態がイオン性の錯体では電荷注入による Mott 絶縁破壊による結晶表層の高伝導化が可能であることを見出している。



図 1. TTF に接触させた TCNQ 結晶表面

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

合金系と対象化合物群を広げ、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。また、ヨウ化スズ系についてホール効果測定によりキャリア濃度の定量的見積もりに成功しており、ドーピング効果の評価を確立することが可能となった。

軸配位型フタロシアニン導電体の研究では、電子相関効果に注目し、電荷不均化の弱まった一次元 π -d 系の構築と、電子相関を強めることが予想されるポルフィリン系電荷移動錯体を対象にし、前者については結晶作製法を確立し、後者については電荷移動相互作用に関わる分子軌道について系統的に調べ、新しい知見を得ることができた。

有機結晶をベースとした機能物質の開拓について、分子運動という因子を組み込む新しい取組を進めている。典型的な芳香族炭化水素であるアントラセンと TCNQ の錯体は HOMO-LUMO の重なり積分がゼロとなる構造となっているが、実際に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いる。この錯体の構造について詳細に調べたところ、分子運動と電荷移動相互作用との相関が見出され、分子運動が電子機能に繋がることが示唆された。また、電荷移動相互作用が弱い錯体では成分分子の平衡位置間の振動運動が認められている例がいくつか知られており、ここに双極子モーメントを組み込むことで誘電特性を生み出すことができると考えている。現在、回転可能な双極子モーメントを持つアクセプタとの錯体を実際に作製し、結晶中で分子運動が起こっていることを確認している。今後は分子設計も含め、極性構造をもつ結晶の設計を進める予定である。

A. 原著論文

1. Stable π - π dependent electron conduction band of TPP[M(Pc)L₂]₂ molecular conductors (TPP = tetraphenylphosphonium; M = Co, Fe; Pc = phthalocyaninato; L = CN, CL, Br)
D. E. C. Yu, M. Matsuda, H. Tajima, T. Naito, and T. Inabe
Dalton Trans., Vol. 40, 2283-2288 (2011).
2. Growth of Nanocrystals in a Single Crystal of Different Materials: A Way of Giving Function to Molecular Crystals
T. Naito, A. Kakizaki, T. Inabe, R. Sakai, E. Nishibori, and H. Sawa
Cryst. Growth Des., Vol. 11, No. 2, 501-506 (2011).
3. Charge-Transport in Tin-Iodide Perovskite CH₃NH₃SnI₃: Origin of High Conductivity
Y. Takahashi, R. Obata, Z.-Z. Lin, Y. Takahashi, T. Naito, T. Inabe, S. Ishibashi, and K. Terakura
Dalton Trans., Vol. 40, 5563-5568 (2011).
4. Quantum interface between excitation paths in a solid-state Mott insulator
S. Wall, D. Brida, S. R. Clark, Y. Takahashi, T. Hasegawa, H. Okamoto, and A. Cavalleri
Nature Phys., Vol. 7, 118-121 (2011).
5. Solid-State Photochromism of Chromenes: Enhanced Photocoloration and Observation of Unstable Colored Species at Low Temperatures
J. Harada, K. Ueki, M. Anada, Y. Kawazoe, and K. Ogawa
Chem. Eur. J., Vol. 17, 14111-14119 (2011).
6. 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, T. Inabe
J. Phys. Chem. C, Vol. 116, 700-703 (2012).
7. Structural Characteristics in a Stable Metallic ET Salt with Unusually High Oxidation State (ET: Bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene)
H. Minemawari, J. F. F. Jose, Y. Takahashi, T. Naito, and T. Inabe
Bull. Chem. Soc. Jpn. Vol. 85, No. 3, 335-340 (2012).
8. 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).

B. 総説・解説・その他

1. サリチリデンアニリン類結晶のサーモクロミズム. 50年ぶりの新解釈
原田潤, 小川桂一郎
光化学, Vol. 42, 64-68 (2011).

C. 著書

1. 大学院講義 物理化学 (第2版) III. 固体の化学と物性
稲辺保 (分担執筆)
電気伝導度, 第7章-6, pp. 209-215, 東京化学同人, 東京 (2012).

D. 招待講演

1. 電子機能を持つ分子結晶の設計
稲辺保
第20回有機結晶シンポジウム, 2011.10.20-21, 富山.

E. 外部資金の取得状況 (2011.4-2012.3)

稲辺 保

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」

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」

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」

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」

高橋 由香利

JSPS 特別研究員奨励費 (代表) :

「ヨウ化スズ層状ペロブスカイト型化合物へのドーピングによる導電性制御の試み」

F. 受賞関係

早川 溪

第20回有機結晶シンポジウム最優秀講演賞 (2011.10.21)

「TTFを接触させた有機単結晶表面の伝導特性1」

中川 裕貴

第20回有機結晶シンポジウム優秀ポスター賞 (2011.10.21)

「有機Mott絶縁体ET-F₂TCNQ表面に成長するナノサイズ結晶」

物質化学研究室

(現教員)

教授 佐田 和己
准教授 角五 彰 (平成 23 年 5 月着任)
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. Molecular Rotation in Self-Assembled Multidecker Porphyrin Complexes
H. Tanaka, T. Ikeda, M. Takeuchi, K. Sada, S. Shinkai and T. Kawai
ACS Nano, Vol. 5, 9575-9582 (2011).
2. Layer-by-layer Deposition of Ionomers with Lipophilic Ion-pairs Dissociated in Less-polar Media
M. Ohta, T. Ono and K. Sada
Chem. Lett., Vol. 40, 648-650 (2011)
3. SERS-Active Metal-Organic Frameworks Embedding Gold Nanorods
K. Sugikawa, Y. Furukawa and K. Sada
Chem. Mater., Vol. 23, 3132-3134 (2011).
4. High swelling ability of polystyrene-based polyelectrolyte gels at low temperature
K. Iseda, M. Ohta, T. Ono and K. Sada
Soft Matter, Vol. 7, 5938-5940 (2011).
5. Thermal response and recyclability of poly(stearyl-acrylate-co-ethylene glycol dimethacrylate) gel as a VOCs absorbent
M. Ohta, V. M. Boddu, M. Uchimiya and K. Sada
Polym. Bull., Vol. 67, 915-926 (2011).
6. Formation of motile assembly of microtubules driven by kinesins
R. Kawamura, A. Kakugo, K. Shikinaka, Y. Osada and J. P. Gong
Smart Mater. Struct., Vol. 20, 124007/1-124007/10 (2011).
7. Prolongation of the Active Lifetime of a Biomolecular Motor for in Vitro Motility Assay by Using an Inert Atmosphere
A. M. R. Kabir, D. Inoue, A. Kakugo, A. Kamei and J. P. Gong
Langmuir, Vol. 27, 13659-13668 (2011).
8. How to Integrate Biological Motors towards Bio-Actuators Fueled by ATP
A. M. R. Kabir, A. Kakugo, J. P. Gong and Y. Osada
Macromol. Biosci., Vol. 11, 1314-1324 (2011).
9. Controlled Clockwise-Counterclockwise Motion of the Ring-Shaped Microtubules Assembly
A. Kakugo, A. M. R. Kabir, N. Hosoda, K. Shikinaka and J. P. Gong
Biomacromolecules, Vol. 12, 3394-3399 (2011).
10. Dynamic Behavior and Spontaneous Differentiation of Mouse Embryoid Bodies on Hydrogel Substrates of Different Surface Charge and Chemical Structures
J. F. Liu, Y. M. Chen, J. J. Yang, T. Kurokawa, A. Kakugo, K. Yamamoto and J. P. Gong
Tissue Eng. A, Vol. 17(17 and 18), 2343-2357 (2011).
11. Long-term in situ observation of barnacle growth on soft substrates with different elasticity and wettability
N. Ahmed, T. Murosaki, A. Kakugo, T. Kurokawa, J. P. Gong and Y. Nogata

Soft Matter, Vol. 7, 7281-7290 (2011).

12. Dynamic self-organization and polymorphism of microtubule assembly through active interactions with kinesin
Y. Tamura, R. Kawamura, K. Shikinaka, A. Kakugo, Y. Osada, J. P. Gong and H. Mayama
Soft Matter, Vol. 7, 5654-5659 (2011).
13. A Luminescent Coordination Polymer Based on Bisterpyridyl Ligand Containing *o*-Carborane: Two Tunable Emission Modes
K. Kokado and Y. Chujo
Dalton Trans., Vol. 40, 1919-1923 (2011).
14. Multicolor Tuning of Aggregation-Induced Emission through Substituent Variation of Diphenyl-*o*-carborane
K. Kokado and Y. Chujo
J. Org. Chem., Vol. 76, 316-319 (2011).
15. Energy Transfer from Aggregation-Induced Emissive *o*-Carborane
K. Kokado, A. Nagai and Y. Chujo
Tetrahedron Lett., Vol. 52, 293-296 (2011).

B. 総説・解説・その他

1. 生体分子モーターの動的自己組織化が生むエキゾチック機能
井上大介, 角五彰, 龔劍萍
化学工業, Vol. 62, 489-493 (201).

D. 招待講演

1. Post-Modification of Metal-Organic Frameworks by Click Reaction
Kazuki Sada
The 3rd Symposium on Academic Exchange and Collaboration Research between the Faculty of Engineering, Hokkaido University & the Materials Research Center, 2011.10.11-12, ETH Zurich, Zurich, Switzerland.
2. Post-Modification of Metal-Organic Frameworks by Click Reaction
Kazuki Sada
The 7rd Nanjing University-Hokkaido University Joint Symposium & 2011 NJU-SUDA-HKU-NIMS/MANA Joint Symposium on Frontiers of Chemistry, 2011.11.11, Soochow University, Suzhou, China.
3. “Clickable” Metal-Organic Frameworks and their Cross-linking
Kazuki Sada
iCeMS-Kitagawa ERATO Joint Symposium “Porous coordination polymers/Metal-organic frameworks toward controlling mesoscopic domains and functions”, 2012.3.23, Kyoto University, Kyoto, Japan.

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) :
「親油性高分子電解質の合成と機能性材料への展開」

角五 彰

さきがけ (代表) :
「階層構造を有する ATP 駆動型ソフトバイオマシンの創製」

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」

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」

F. 受賞関係

伊勢田一也

The 5th GCOE International Symposium 優秀ポスター賞 (2012. 2. 22)
「Stimuli-Responsive Gels through Complexation of Anion Receptors」

永田俊次郎

第20回有機結晶シンポジウム 優秀講演賞 (2011. 10. 21)
「アントラセン修飾Metal-Organic Frameworkにおけるゲスト分子放出制御」

小松宙夢

第20回有機結晶シンポジウム 優秀ポスター賞 (2011. 10. 21)
「有機層状結晶における三成分混晶の形成」

永田俊次郎

分子科学 優秀ポスター賞 (2011. 9. 23)
「可逆的な光二量化部位を有する多孔性配位高分子の創製と機能」

永田俊次郎

2011年度北海道高分子若手研究会 優秀ポスター賞 (2011. 8. 27)
「ゲート部位を有するMetal-Organic-Frameworkの創製と機能」

古川雄基

第7回ホストゲスト化学シンポジウム 優秀ポスター賞 (2011. 7. 14)
「テトラフェニルボレートの静電相互作用を利用したネットワークポリマーの構造制御」

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主眼がおかれ、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出ししてきた。これらの化合物については、日本原子力研究開発機構の原子炉JRR-3を用いて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、メリライト構造を持つ新物質 $A_2MM'Si_2O_7$ ($A = Sr, Eu$; $M =$ 遷移金属; $M' = Si, Ge$) へと研究を展開し成果を得た。この化合物の特徴は、遷移金属の二次元配列とそれに起因する低次元磁性であるが、それに加えてAサイトに4f電子を持つ2価のユーロピウムを導入することで、この系で初めてフェリ磁性を示す化合物 $Eu_2MnSi_2O_7$ を発見した。さらに、遷移金属サイト間の磁気的相互作用に関する知見を得るために、 $Sr_2MSi_2O_7$ ($M = Mn, Co$) の様々な物性測定や中性子回折実験を行い、遷移金属イオンの磁気異方性を反映した特徴的な磁気構造を持つことを明らかにした。

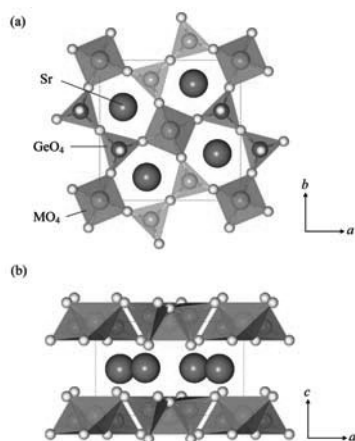


図 1. $Sr_2MSi_2O_7$ の結晶構造

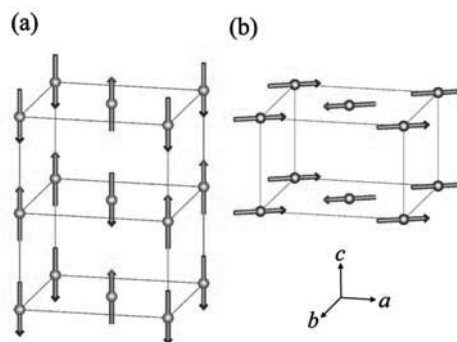


図 2. $Sr_2MSi_2O_7$ の磁気構造 : (a) $M = Mn$, (b) Co

A. 原著論文

1. Suppression of Metal Insulator Transition at High Pressure and Pressure Induced Magnetic Ordering in Pyrochlore Oxide $\text{Nd}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$.
M. Sakata, T. Kagayama, K. Shimizu, K. Matsuhira, S. Takagi, M. Wakeshima, and Y. Hinatsu
Phys. Rev. B, Vol. 83, 041102(R)1-4 (2011).
2. Magnetic Properties of Barium Uranate $\text{Ba}_2\text{U}_2\text{O}_7$.
A. Nakamura, Y. Doi, and Y. Hinatsu
J. Solid State Chem., Vol. 184, 531-535 (2011).
3. Magnetic Ordering of Divalent Europium in Double Perovskites $\text{Eu}_2\text{LnTaO}_6$ ($\text{Ln} = \text{rare earths}$):
Magnetic Interactions of Eu^{2+} Ions Determined by Magnetic Susceptibility, Specific Heat, and ^{151}Eu Mössbauer Spectrum Measurements.
Y. Misawa, Y. Doi, and Y. Hinatsu
J. Solid State Chem., Vol. 184, 1478-1483 (2011).
4. Thermal Properties of Filled Skutterudite $\text{PrOs}_4\text{P}_{12}$.
K. Matsuhira, C. Sekine, M. Wakeshima, Y. Hinatsu, H. Amitsuka, H. Mitamura, T. Sakakibara,
and S. Takagi
J. Phys. Soc. Jpn. Suppl. A, Vol. 80, SA025-1-3 (2011).
5. Metal-Insulator Transitions in Pyrochlore Oxides $\text{Ln}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$.
K. Matsuhira, M. Wakeshima, Y. Hinatsu, and S. Takagi
J. Phys. Soc. Jpn., Vol. 80, 09470-1-7 (2011).
6. Frustration and Magnetism of the Zigzag Chain Compounds EuL_2O_4 ($\text{L} = \text{Yb, Lu, Gd, Eu}$).
O. Ofer, J. Sugiyama, J. H. Brewer, E. J. Ansaldo, M. Mansson, K. H. Chow, K. Kamazawa, Y.
Doi, and Y. Hinatsu
Phys. Rev. B, Vol. 84, 054428-1-5 (2011).
7. Slow Dynamics of Dy Pyrochlore Oxides $\text{Dy}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ and $\text{Dy}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$.
K. Matsuhira, M. Wakeshima, Y. Hinatsu, C. Sekine, C. Paulsen, T. Sakakibara, and S. Takagi
J. Phys.: Conference Series, Vol. 320, 012050-1-6 (2011).
8. Crystalline Electric Field Study in the Pyrochlore $\text{Nd}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ with Metal-insulator Transition.
M. Watahiki, K. Tomiyasu, K. Matsuhira, K. Iwasa, M. Yokoyama, S. Takagi, M. Wakeshima,
Y. Hinatsu, and M. Udagawa
J. Phys.: Conference Series, Vol. 320, 012080-1-5 (2011).
9. 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. Wakeshima, Y. Hinatsu, M.
Yokoyama, K. Ohoyama, and K. Yamada
J. Phys. Soc. Jpn., Vol. 81, 034709-1-6 (2012).

10. Magnetic and Neutron Diffraction Study on Melilite-Type Oxides $\text{Sr}_2\text{MGe}_2\text{O}_7$ (M = Mn, Co).
T. Endo, Y. Doi, Y. Hinatsu, and K. Ohoyama
Inorg. Chem., Vol. 51, 3752-3578 (2012).

C. 著書

1. 第19章 原子力産業におけるレアメタル
日夏幸雄 (編集)
レアメタル便覧, 足立吟也監修, 丸善, 東京, III 巻, pp.229-273 (2011).

D. 招待講演

1. 低次元磁性や磁気フラストレーションを示す新規遷移金属酸化物の探索と物性の解明
土井貴弘
化学系学協会北海道支部2012年冬季研究発表会 (受賞講演), 2012.2.1, 札幌

E. 外部資金の取得状況 (2010.4-2011.3)

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氣的性質」

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

土井貴弘

日本化学会北海道支部奨励賞(2012.2.1)
「低次元磁性や磁気フラストレーションを示す新規遷移金属酸化物の探索と物性の解明」

錯体化学研究室

(現教員)

教授 加藤 昌子
 准教授 張 浩徹
 助教 小林 厚志

(研究概要)

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(図2)等、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り組んでいる。

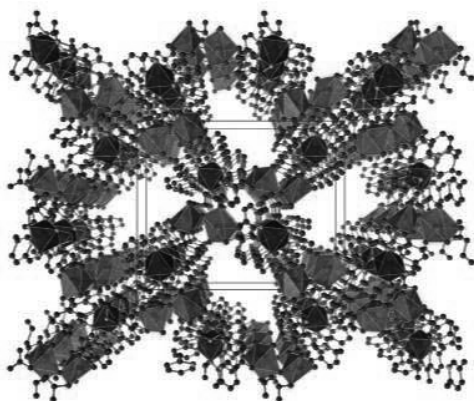


図1. 光増感作用を有する多孔性配位高分子 $\{Cd_2[Ru(dcbpy)_3] \cdot nH_2O\}_n$ (dcbpy = 4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine) の細孔構造

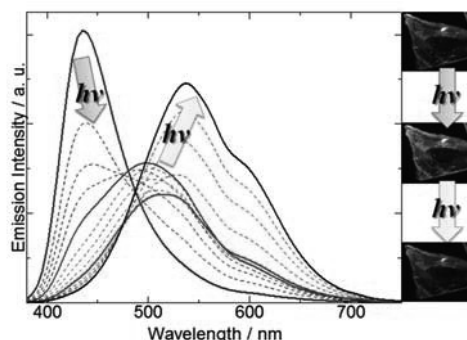


図2. $Cu_2I_2(PPh_3)_2(DMSO)_2$ (PPh_3 = triphenyl phosphine; DMSO = dimethyl sulfoxide) のフォトクロミックルミネセンス

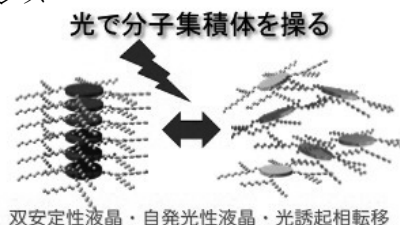


図3. 光—電子協奏型金属錯体集積体の構築

A. 原著論文

1. 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).
2. Thermostable Organo-phosphor: Low-Vibrational Coordination Polymers That Exhibit Different Intermolecular Interactions
K. Miyata, T. Ohba, A. Kobayashi, M. Kato, T. Nakanishi, K. Fushimi, Y. Hasegawa
ChemPlusChem, Vol. 77, 277-280 (2012).
3. ON-OFF Switching of the Solvatochromic Behavior of a Copper(II)-Hydrazone Complex Induced by Protonation/Deprotonation
M. Chang, A. Kobayashi, H.-C. Chang, K. Nakajima and M. Kato
Chem. Lett., Vol. 40, 1335-1337 (2011).
4. Dimensionality Control of Vapochromic Hydrogen-Bonded Proton-Transfer Assemblies Composed of a Bis(hydrazone)iron(II) Complex
M. Chang, A. Kobayashi, K. Nakajima, H.-C. Chang and M. Kato
Inorg. Chem., Vol. 50, 8308-8317 (2011).
5. Vapour-adsorption and chromic behaviours of luminescent coordination polymers composed of a Pt(II)-diimine metalloligand and alkaline-earth metal ions
H. Hara, A. Kobayashi, H.-C. Chang and M. Kato
Dalton Trans., Vol. 40, 8012-8018 (2011).
6. Chromic Behaviors of Hexagonal Columnar Liquid Crystalline Platinum Complexes with Catecholato, 2-Thiophenolato, and Benzenedithiolato
H.-C. Chang, K. Komasa, K. Kishida, T. Shiozaki, T. Ohmori, T. Matsumoto, A. Kobayashi, M. Kato and S. Kitagawa
Inorg. Chem., Vol. 50, 4279-4288 (2011).
7. Metal-dependent and Redox-selective Coordination Behaviors of Metalloligand $[\text{Mo}^{\text{V}}(1,2\text{-benzenedithiolato})_3]^-$ with CuI/AgI ions
T. Matsumoto, H.-C. Chang, A. Kobayashi, K. Uosaki and M. Kato
Inorg. Chem., Vol. 50, 2859-2869 (2011).
8. Ln-Co-Based Rock-Salt-Type Porous Coordination Polymers: Vapor Response Controlled by Changing the Lanthanide Ion
A. Kobayashi, Y. Suzuki, T. Ohba, S. Noro, H.-C. Chang and M. Kato
Inorg. Chem., Vol. 50, 2061-2063 (2011).
9. Synthesis, Structure and Photophysical Properties of a Flavin-Based Platinum(II) Complex
A. Kobayashi, K. Ohbayashi, R. Aoki, H.-C. Chang and M. Kato
Dalton Trans., Vol. 40, 3484-3489 (2011).
10. Structures and Luminescence Properties of Cyclometalated Dinuclear Platinum(II) Complexes Bridged by Pyridinethiolate Ions

R. Aoki, A. Kobayashi, H.-C. Chang and M. Kato
Bull. Chem. Soc. Jpn., Vol. 84, 218-225 (2011).

11. Enantioselective Sensing by Luminescence from Cyclometalated Iridium(III) Complexes Adsorbed on a Colloidal Saponite Clay
H. Sato, K. Tamura, R. Aoki, M. Kato and A. Yamagishi
Chem. Lett., Vol. 40, 63-65 (2011).

B. 総説・解説・その他

1. ベイポクロミック金属錯体の構築と構造化学的機構解明
小林厚志, 加藤昌子
日本結晶学会誌, Vol. 53, 402-408 (2011).

C. 著書

1. フォトクロミズムの新展開と光メカニカル機能材料
加藤昌子
配位環境が誘起する新規フォトクロミックシステムの創出, 第2章 6, 入江正浩・関 隆
広 監修, pp. 128-135, シーエムシー出版, 東京 (2011).

D. 招待講演

1. Photo- and Vapo-chromic Behavior of Luminescent Platinum Complexes Induced by the Linkage Isomerization
Masako Kato
14th Asian Chemical Congress (14ACC), 2011.9.5-8, Bangkok.
2. 金属錯体の複合・集積化による新しい光機能性
加藤 昌子
第108回触媒討論会, 2011.9.20-22, 北見.
3. Photodimerization and Clusterization of Metal-Hydrazone Complexes Accompanied by Covalent Bond Formation
Masako Kato
3rd Asian Conference on Coordination Chemistry (ACCC-3), 2011.10.17-20, New Delhi.
4. 元素戦略に基づく 3d 金属錯体光水素発生系の構築
加藤 昌子
平成 23 年度 複合先端研究機構(OCARINA) 年次総会, 2012.3.5-6, 大阪.
5. 環境応答型発光性金属錯体の新展開
加藤 昌子
日本化学会第92 春季年会, 2012.3.25-28, 横浜.

6. 外場誘起電子移動による分子とマクロ相の動的変換
張 浩徹
光応答性分子による機能性材料および界面構築に関する講演会, 2011.12.21, 山形.
7. ノンイノセントな錯体化学
張 浩徹
錯体化学若手の会夏の学校, 2011.7.31-8.2, 金沢.
8. Synchronicity in Molecular and Macroscopic Bistability
Ho-Chol Chang
France-Japan Coordination Chemistry Symposium 2011, 2011.6.28-7.2, Rennes.

E. 外部資金の取得状況 (2011.4-2012.3)

加藤昌子

基盤研究 (B) (代表) (分担者: 張 浩徹・小林厚志) :

「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」

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」

共同研究 (株)サムスン横浜研究所 (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」

F. 受賞関係

島田耕太郎

化学系学協会北海道支部 2012 年冬季研究発表会 優秀講演賞 (2012. 2. 1)

「シクロメタレート型Co錯体の合成と物性」

青木理恵

第 23 回配位化合物の光化学討論会 ポスター賞(2011. 8. 5)

「コバルト(III)錯体かご型二量体を用いた光水素発生系の構築」

屋代尚希

第 23 回配位化合物の光化学討論会 ポスター賞(2011. 8. 5)

「アミダト架橋シクロメタレート型白金複核錯体のフォトクロミック応答性」

脇坂聖憲

錯体化学若手の会夏の学校 2011 優秀ポスター賞 (2011. 8. 2)

「レドックス活性錯体配位子による金属イオンの選択的集積化と多重応答能」

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 絵里

(旧職員)

助教 石坂 昌司(平成23年9月転出・現 広島大学大学院理学研究科化学専攻 准教授)

(研究概要)

分析化学研究室では『光』、『レーザー』、『微小空間』をキーワードとしたマイクロ化学、マイクロ分析化学、光化学の研究を進めている。従来から行っている主要な研究は溶液中のマイクロメートルサイズの単一微粒子のレーザー捕捉・顕微分光であり、これまで多くの成果をあげてきた。最近の研究として、単一イオン交換樹脂中のイオン拡散を支配する因子の一つとして樹脂と溶液界面に発生するドナン膜電位の重要性を明らかにすることができた。また、世界的に珍しい大気中に浮遊する微小水滴(エアロゾル)のレーザー捕捉・顕微分光に関する研究も行っている。さらに、金属ナノ構造・微粒子系への光照射により発生するプラズモン増強電場を利用することにより、マイクロメートルサイズの微粒子だけではなく溶液中のナノ粒子や高分子鎖をレーザー捕捉することも可能になっている。一方、遷移金属錯体の光化学についても積極的に取り組んでいる。特に、アリアルホウ素部位を有するピリジン系配位子を持つPt(II)、Ru(II)、Ir(III)、Re(I)錯体は可視領域に強い吸収と発光を示すとともに、発光状態である励起三重項状態の寿命は極めて長くなることを世界で初めて明らかにしている。これらを利用することにより、当研究室で創製している錯体群は可視光領域でこれまで以上に有効に働く光触媒や光電子移動増感剤として機能することが予想されるため、光エネルギーの化学的変換や人工光合成などの研究へ展開することが可能であると考えられる。実際に、アリアルホウ素部位を有する配位子をもつRu(II)錯体の励起三重項状態は二酸化炭素と反応することを見出し報告している(下図)。遷移金属錯体の励起状態が二酸化炭素と反応する世界初の例である。また、遷移金属錯体の種々の光物性に対する液体ヘリウム温度から室温にわたる温度効果測定を詳細に行い、世界的に殆ど研究が行われていない励起三重項状態のゼロ磁場分裂に関する研究も行っている。この他、パルスレーザーを用いた光熱変換型の温度ジャンプ法による高分子の相転移や材料加工等の研究も行っている。持続可能な社会のための究極的なエネルギー源としての光に関連する研究は益々重要になると考えられるため、今後とも光をキーワードとした研究を積極的に推進する予定である。

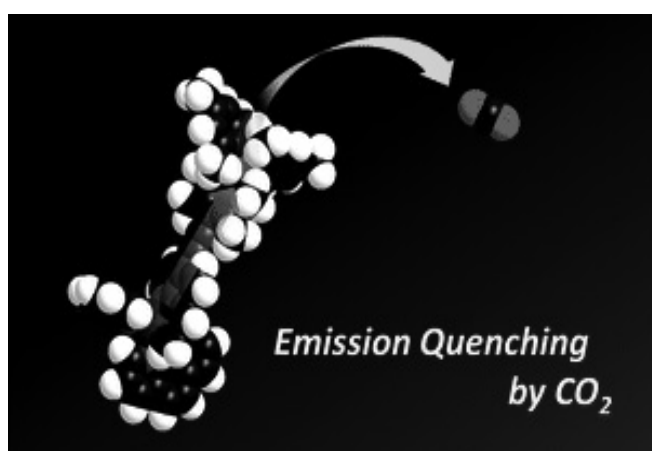


図 二酸化炭素による Ru(II)錯体の発光消光

A. 原著論文

1. Bright Green-Phosphorescence from Metal-to-Boron Charge Transfer Excited State of a Novel Cyclometalated Iridium(III) Complex.
A. Ito, T. Hirokawa, E. Sakuda, and N. Kitamura.
Chem. Lett. Vol. 40, No.1, 34 - 36 (2011).
2. Long-Lived and Temperature-Independent Emission from a Ruthenium(II) Complex Having an Arylborane Charge Transfer Unit.
E. Sakuda, Y. Ando, A. Ito, and N. Kitamura.
Inorg. Chem. Vol. 50, No. 5, 1603 - 1613 (2011).
3. In Situ Observations of Freezing Processes of Single Micrometer-Sized Aqueous Ammonium Sulfate Droplet in Air.
S. Ishizaka, T. Wada, and N. Kitamura.
Chem. Phys. Lett. Vol. 506, No. 1-3, 117 - 121 (2011).
4. Octahedral Cyanohydroxo Cluster Complex $\text{trans-}[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2]^{4-}$: Synthesis, Crystal Structure, and Properties.
Y. V. Mironov, K. A. Brylev, S.-J. Kim, S. G. Kozlova, N. Kitamura, and V. E. Fedorov.
Inorg. Chim. Acta Vol. 370, No. 1, 363 - 368 (2011).
5. Highly-Luminescent Characteristics of $[\text{Mo}_6\text{X}_8(\text{n-C}_3\text{F}_7\text{COO})_6]^{2-}$ (X = Br, I).
M. N. Sokolov, M. A. Mihailov, E. V. Peresyphkina, K. A. Brylev, N. Kitamura, and V. P. Fedin.
Dalton Trans. Vol. 40, No. 24, 6375 - 6377 (2011).
6. Acceleration of a Photochromic Ring-Opening Reaction of Diarylethene Derivatives by Excitation of Localized Surface Plasmon.
Y. Tsuboi, R. Shimizu, T. Shoji, N. Kitamura, M. Takase, and K. Murakoshi.
J. Photochem. Photobiol. A: Chem. Vol. 211, No. 2-3, 250 - 255 (2011).
7. Direct Synthesis of Fluorescent 1,3a,6a-Triazapentalene Derivatives via Click-Cyclization-Aromatization Cascade Reaction.
K. Namba, A. Osawa, S. Ishizaka, N. Kitamura, and K. Tanino.
J. Am. Chem. Soc. Vol. 133, No. 30, 11466 - 11469 (2011).
8. Direct Observation of a $\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-S})_8\}$ Core-to-Ligand Charge Transfer Excited State in an Octahedral Hexarhenium Complex.
T. Yoshimura, S. Ishizaka, T. Kashiwa, A. Ito, E. Sakuda, A. Shinohara, and N. Kitamura.
Inorg. Chem. Vol. 50, No. 20, 9918 - 9920 (2011).
9. Nanoscale Laser Processing of Hollow Silica Microbeads Assisted by Surface Plasmon Resonance of Gold Particles.
K. Furukawa, K. Okazaki, Y. Tsuboi, and T. Torimoto.
Chem. Lett. Vol. 40, No. 12, 1411-1413 (2011).

10. Dynamic Emission Quenching of a Novel Ruthenium(II) Complex by Carbon Dioxide in Solution.
E. Sakuda, M. Tanaka, A. Ito, and N. Kitamura.
RSC Advances Vol. 2, No. 4, 1296 - 1298 (2012).
11. 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, No. 3, 183 - 191 (2012).
12. Phase Separation Dynamics of Aqueous Poly[(2-ethoxy)ethoxy ethyl vinyl ether] Solutions as Explored Using the Laser T-Jump Technique Combined with Photometry.
Y. Tsuboi, K. Kikuchi, N. Kitamura, H. Shimomoto, S. Kanaoka, and S. Aoshima.
Macromol. Chem. Phys. Vol. 213, 374 - 381 (2012).
13. 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, No. 3, 188 - 194 (2012).
14. 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. DOI: 10.1039/C2JM31463K (2012).

B. 総説・解説・その他

1. 局在プラズモンを用いた光化学反応の高効率化とナノ粒子の光捕捉
坪井 泰之
化学工業, 62巻, 5号, 374 - 380 (2011).
2. 光ピンセットで単一微小水滴を気相中に浮遊させる
石坂 昌司
化学と工業, 64巻, 3号, 230 - 231 (2011).
3. 新たな骨格を用いた蛍光プローブの開発
作田 絵里
ぶんせき, Vol. 12, 728 (2011).
4. アリールホウ素化合物を有するルテニウム(II)およびレニウム(I)錯体の光化学特性
作田 絵里, 喜多村 昇
Bulletin of Japan Society of Coordination Chemistry, Vol. 57, 75-77 (2011).
5. 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
坪井 泰之
電気学会 光・量子デバイス研究資料, OQD-11-001 (2012).

6. レーザーによる結晶成長制御
坪井 泰之 (分担執筆)
30年後の化学の夢 ロードマップ (日本化学会編), pp. 59 (2012).

D. 招待講演

1. 局在プラズモンで誘起する非線形光化学
坪井 泰之
2011 世界化学年記念 JST さきがけ研究領域合同シンポジウム「人類の危機に挑む研究開発：光と太陽エネルギー」日本化学会 第91 春季年会, 2011.3.28, 神奈川大学.
2. Laser-Controlled Single Droplet Formation and Liquid/Liquid Extraction.
N. Kitamura
IUPAC International Congress on Analytical Sciences 2011, 2011.5.22 - 26, Kyoto International Conference Center, Kyoto.
3. ホウ素原子の特性を生かした光機能性化合物の創出
作田 絵里
第27 回ライラックセミナー・第17 回若手研究者交流会, 2011. 6. 9-10, 小樽.
4. 局在プラズモンを用いたナノ粒子の光捕捉と分光的手法による捕捉メカニズムの解明
坪井 泰之, 東海林竜也
徳島大学工学部セミナー「ナノ材料とナノ計測」, 2011.6.14, 徳島大学工学部総合実験棟.
5. レーザービームやプラズモン増強光電場を駆使したソフトマテリアルの加工・捕捉・計測
坪井 泰之
電気学会 光・量子ビームによるナノダイナミクス応用技術調査専門委員会, 2011.6.19, 北海道大学 学術交流会館.
6. 局在プラズモンが誘起する非線形光化学：ナノ空間での反応・捕捉・分光
坪井 泰之
第29 回九州分析化学 若手の会 夏季セミナー, 2011.7.28-29, 国民宿舎めかり山荘.
7. Plasmon-Based Optical Trapping of Nanoparticles as Revealed by Fluorescence Micro-spectroscopy
坪井 泰之
台湾交通大学 大学院セミナー, 2011.10.7, 台湾交通大学 台湾新竹市.
8. アリールホウ素化合物およびそれらを置換基として有する遷移金属錯体の光物性と光機能性
作田 絵里
平成23 年度第1 回材料フォーラム「光分子工学」, 2011. 11.1, 筑波.
9. Laser Trapping – Microspectroscopy of Single Aerosol Droplets in Air.
N. Kitamura
Hokkaido University – Nanjing University – Suzhou University Joint Symposium, 2011.11.11 - 12, Suzhou University, China.

10. Photochemistry and Optical Trapping on Metallic Nanostructures.
Y. Tsuboi
13th RIES-Hokudai International Symposium, 2011.11.21-22, Sapporo, Japan.
11. Plasmon-Based Optical Trapping of Nanoparticles: Fluorescence Spectroscopic Study.
Y. Tsuboi
SPIE: 2011 Smart Nano+Micro Materials and Devices, 2011.12.4-7, Melbourne, Australia.
12. Spectroscopic and Photophysical Characteristics of Transition Metal Complexes Having Arylborane Charge Transfer Units.
N. Kitamura
The Third International Forum on Photoenergy Future (IFPF2011), 2011.12.7 - 9, Ramada Jeju Hotel, Jeju, Korea.

E. 外部資金の取得状況 (2011.4-2012.3)

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」

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」

基盤研究(B) (分担) :

「超短パルス光干渉加工による金属周期ナノ構造の創製と表面増強ラマン散乱法への応用」

石坂 昌司

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) :
「エアロゾル微小水滴のレーザー捕捉・顕微計測法の開発と展開」

作田 絵里

若手研究 B (代表) :
「平面型新規アリア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) :

「アリア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

K. Yamauchi

IUPAC International Congress on Analytical Science 2011 Poster Award (2011.5.26)
「Laser Trapping and Raman Spectroscopy of Single Aerosol Water Droplets」

田中 麻衣

第23回配位化合物の光化学討論会ポスター賞 (2011.8.6)

「CO₂の電子受容能を利用したアリールホウ素置換基を有するルテニウム(II)錯体の動的消光」

K. Muraoka

XXV International Conference on Photochemistry 2011 Best Poster Award (2011.8.12)

「Pulsed Laser Processing of Nano-Porous Films Based on Excitation of Localized Surface Plasmon of Au Nanoparticles」

康 媛媛

第61回錯体化学討論会優秀ポスター賞 (2011.9.19)

「Synthesis, Photophysical and Photochemical Properties of a Novel Rhenium(I) Tricarbonyl Complex Having Arylborane Charge Transfer Unit」

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

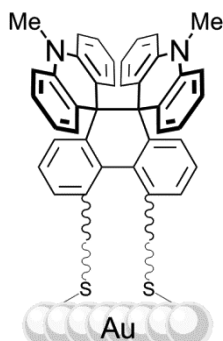
助教 上遠野 亮 (平成23年11月着任)

(旧教員)

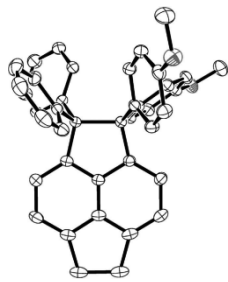
助教 河合 英敏 (平成23年4月転出・現 東京理科大学理学部第一部 准教授)

(研究概要)

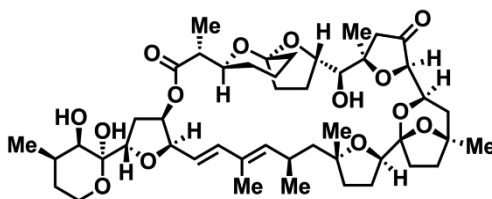
錬金術師 *alchemist*—卑金属を貴金属に変換する、さらには不老不死の薬を合成しようと試みた、いにしへの魔術師たち—の夢は実現しなかった。しかし、彼らの非常に強い探求心と研究に対する情熱は、人類の役に立つ新物質を開発しようとする現代の化学者 *chemist* に脈々と受け継がれている。もちろん我々は宗教的神秘主義を信奉する魔術師ではない。科学的根拠に基づき、「昨日の不可能が、今日可能になる」よう、日夜努力している有機化学者である。我々の扱っている有機化合物の特徴はその多様性にある。炭素同士をいくらかでも長く連結できること、そして炭素原子の結合方法にいくつかの種類があることなどのために、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うまく合成することができれば、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のである。



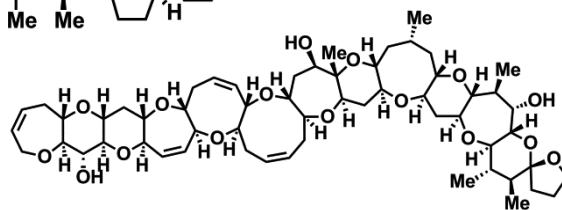
一分子レベルで動的な酸化還元応答性を示す単一分子メモリー



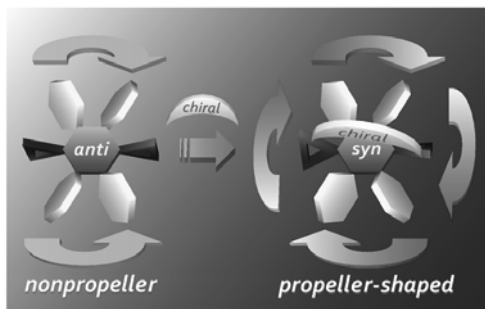
きわめて長いC-C結合とその特異な性質にせまるヘキサアールエタン型化合物



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. Construction of main-chain type oligorotaxanes and their switching properties: controlled dynamic behavior by imine-bonding formation and cleavage
H. Sugino, H. Kawai, K. Fujiwara, and T. Suzuki
Kobunshi Ronbunshu, Vol. 68, No. 12, 795-803 (2011).
2. Hysteretic tricolor electrochromic systems based on the dynamic redox properties of unsymmetrically substituted dihydrophenanthrenes and biphenyl-2,2'-diyl dications: efficient precursor synthesis by a flow microreactor method
Y. Ishigaki, T. Suzuki, J. Nishida, A. Nagaki, N. Takabayashi, H. Kawai, K. Fujiwara, and J. Yoshida
Materials, Vol. 4, No. 11, 1906-1926 (2011).
3. 1,4-Diaryl-7,10-dimethoxyquinoxalino[2,3-*b*]quinoxalines and their dihydro derivatives: redox switching of NIR absorption and fluorescence
Y. Miura, H. Kawai, K. Fujiwara, and T. Suzuki
Chem. Lett., Vol. 40, No. 9, 975-977 (2011).
4. Improved synthesis of C8-C20 segment of pectenotoxin-2
K. Fujiwara, Y. Suzuki, N. Koseki, S. Murata, A. Murai, H. Kawai, and T. Suzuki
Tetrahedron Lett., Vol. 52, No. 43, 5589-5592 (2011).
5. Anticancer Activities of Thelephantin O and Vialinin A Isolated from *Thelephora aurantiotincta*
T. Norikura, K. Fujiwara, T. Narita, S. Yamaguchi, Y. Morinaga, K. Iwai, and H. Matsue
J. Agric. Food Chem., Vol. 59, No. 13, 6974-6979 (2011).
6. Photophysical characteristics of 4,4'-bis(*N*-carbazolyl)tolan derivatives and their application in organic light emitting diodes
M. Ohkita, A. Endo, K. Sumiya, H. Nakanotani, T. Suzuki, and C. Adachi
J. Lumin., Vol. 131, No. 7, 1520-1524 (2011).
7. Synthesis of the C22-C37 segment of prorocentoin
A. Takemura, Y. Katagiri, K. Fujiwara, H. Kawai, and T. Suzuki
Tetrahedron Lett., Vol. 52, No. 11, 1222-1224 (2011).
8. Modulation of reversible self-assembling of dumbbell-shaped poly(ethylene glycol)s and β -cyclodextrins: precipitation and heat-induced supramolecular crosslinking
Y. Kobayashi, R. Katoono, M. Yamaguchi, and N. Yui
Polymer J., Vol. 43, No. 11, 893-900 (2011). (cover)
9. KALA-modified multi-layered nanoparticles as gene carriers for MHC class-I mediated antigen presentation for a DNA vaccine
S. M. Shaheen, H. Akita, T. Nakamura, S. Takayama, S. Futaki, A. Yamashita, R. Katoono, N. Yui, and H. Harashima
Biomaterials, Vol. 32, No. 26, 6342-6350 (2011).
10. Quantitative analysis of condensation/decondensation status of pDNA in the nuclear sub-domains by QD-FRET

- S. M. Shaheen, H. Akita, A. Yamashita, R. Katoono, N. Yui, V. Biju, M. Ishikawa, and H. Harashima
Nucl. Acids Res., Vol. 39, No. 7, e48 (2011).
11. Heat-induced Supramolecular Crosslinking of Dumbbell-shaped PEG with β -CD Dimer Based on Reversible Loose-fit Rotaxanation
 R. Katoono, Y. Kobayashi, M. Yamaguchi, and N. Yui
Macromol. Chem. Phys., Vol. 212, No. 3, 211-215 (2011).
 12. 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).
 13. 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)
 14. Induced preference for axial chirality in a triarylmethyl cation *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).
 15. 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).
 16. Different Mechanisms for Nanoparticle Formation between pDNA and siRNA Using Polyrotaxane as the Polycation
 Y. Yamada, M. Hashida, T. Nomura, H. Harashima, Y. Yamasaki, K. Kataoka, A. Yamashita, R. Katoono, and N. Yui
ChemPhysChem, Vol. 13, No. 5, 1161-1165 (2012).

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. Advanced Electrochromism Based on Dynamic Redox Systems: Toward the Realization of

Unimolecular Memory and Multi-Functional Properties

T. Suzuki

12th Chitose International Forum on Photonics Science & Technology, 2011. 10. 13, Chitose.

2. 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
名古屋大学大学院理学研究科 特別講演会, 2011.11.24, 名古屋.
3. 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
大阪府立大学大学院工学研究科 白鷺セミナー, 2011.10.24, 堺.

E. 外部資金の取得状況 (2010.4-2011.3)

鈴木孝紀

基盤研究 (B) (代表) (分担者: 藤原憲秀) :

「世界記録に挑戦する化合物: 最長の炭素-炭素結合と超原子価」

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) :

「新規有糸分裂阻害天然物ニグリカノシド類の立体構造と活性の解明を指向する合成展開」

萌芽研究 [研究代表者: 松江一 (青森県立保健大学)] (研究分担者) :

「カスパーゼ阻害活性を応用した食品成分の生理機能の解明」

片桐康

特別研究員奨励費 (代表) :

「プロロセンチンの全合成研究」

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) :

「固体表面での単一分子応答系の構築と酸化還元による機能制御」

F. 受賞関係

野越啓介

日本化学会平成23年度夏季北海道支部優秀講演賞(H23.7.23)

「4-メトキシフェニル基を保護基とする光学活性3-アルコキシアリルアルコールの調製と立体選択的エーテル合成への応用」

木梨尚人

日本化学会平成23年度夏季北海道支部優秀講演賞(H23.7.23)

「ニグリカノシドAジメチルエステルの合成研究」

鈴木悠記

日本化学会平成23年度夏季北海道支部優秀講演賞(H23.7.23)

「ペクテノトキシン2の全合成とスピロアセタール部の異性化挙動」

鈴木悠記

第23回万有札幌シンポジウム Best Poster賞(H23.7.2)

「貝毒ペクテノトキシン2の全合成」

宇多村竜也

日本化学会平成23年度夏季北海道支部優秀講演賞(H23.7.23)

「ヒドリダセンを構成要素とするマクロサイクルの構築とその分光学的特性」

千葉祐奈

日本化学会平成23年度冬季北海道支部優秀ベストポスター賞(H24.2.1)

「電子移動でラセミ化障壁が変化する動的酸化還元系のキラルメモリーへの展開」

有機化学第二研究室

(現教員)

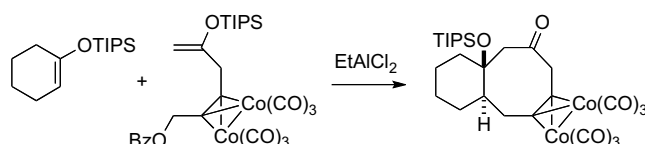
教授 谷野 圭持
 准教授 難波 康祐 (平成 23 年 7 月昇任)
 助教 吉村 文彦

(研究概要)

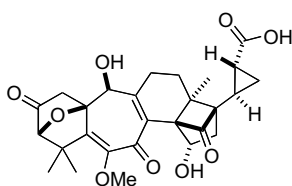
有機合成が扱う対象は、医薬・農薬や香料から、色素・液晶などの機能性分子、さらにプラスチック・合成繊維などの高分子まで広範囲に及ぶ。このため有機合成化学は学術的な枠に留まらず、現代社会を根幹から支える「ものづくり」を分子レベルで先導する役割を果たしてきた。有機合成は、積木やブロックの組み立てに似ており、望みとする有機分子に到達するためには、様々な変換反応を組み合わせた「多段階合成」が必要となる。複雑な構造をもつ有機分子には、未だ合成不可能であったり、合成できても数十工程の変換反応を要するものがあり、この理由から製品化できない医薬も少なくない。目的とする有機化合物を必要な量だけ入手するためには、真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」、「アジド、ヒドラジド誘導体を利用する効率的窒素官能基導入法の開発」、「次世代の農薬として期待されるソラノエクレピン A およびアザジラクチンの不斉全合成研究」、「骨粗鬆症治療薬として期待されるゾアインタミン系アルカロイドの全合成」、「免疫抑制物質パラウアミン及び神経細胞成長因子カンスイニン A の全合成研究、ムギネ酸類の大量供給法開発」などを手がけている。

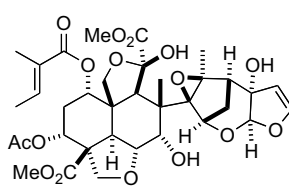
アセチレンジコバルト錯体を用いる [6+2] 型付加環化反応



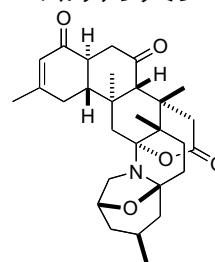
新世代の農薬として期待される
ソラノエクレピン A



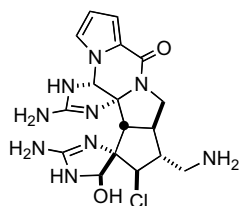
昆虫摂食阻害活性化合物
アザジラクチン



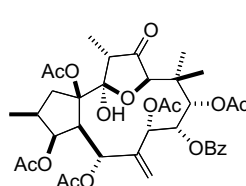
骨粗鬆症治療薬として期待される
ノルゾインタミン



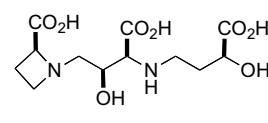
免疫抑制剤として期待される
パラウアミン



認知症治療薬として期待される
カンスイニン A



不良土壌での農耕を可能にする
ムギネ酸



A. 原著論文

1. Formal [6+4] Cycloaddition of a Dicobalt Acetylene Complex with Furan Derivatives.
K. Dota, T. Shimizu, S. Hasegawa, M. Miyashita and K. Tanino
Tetrahedron Lett., Vol. 52, No. 8, 910-912 (2011).
2. Synthetic Studies of the Zoanthamine Alkaloids: Total Synthesis of Zoanthenol Based on Isoaromatization Strategy.
F. Yoshimura, Y. Takahashi, K. Tanino and M. Miyashita
Chem. Asian. J., Vol. 6, No. 3, 922-931 (2011).
3. Total Synthesis of Solanoclepin A.
K. Tanino, M. Takahashi, Y. Tomata, H. Tokura, T. Uehara, T. Narabu and M. Miyashita
Nature Chem., Vol. 3, No. 6, 484-488 (2011).
4. Direct Synthesis of Fluorescent 1,3a,6a-Triazapentalene Derivatives via Click-Cyclization-Aromatization Cascade Reaction.
K. Namba, A. Osawa, S. Ishizaka, N. Kitamura, and K. Tanino
J. Am. Chem. Soc., Vol. 113, No. 30, 11466-11469 (2011).
5. 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).
6. 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, No. 2, 251-254 (2012).
7. 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).

B. 総説・解説・その他

1. イミニウムイオンの新しい発生法
難波康祐
化学, Vol. 66, No. 8, 62-63 (2011).
2. イネ科植物の鉄の取り込み機構に関する天然物有機化学研究
難波康祐
化学工業, Vol. 62, No. 8, 633-641 (2011)

3. ジャガイモシストセンチュウふ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).

C. 著書

2. 高井反応
吉村文彦・高井和彦 (共著)
天然物合成で活躍した反応, 有機合成化学協会 編, pp. 8-9, 化学同人, 東京 (2011).
3. 伊藤-三枝酸化
吉村文彦・谷野圭持 (共著)
天然物合成で活躍した反応, 有機合成化学協会 編, pp. 26-27, 化学同人, 東京 (2011).
4. オレフィン化
吉村文彦・谷野圭持 (共著)
天然物合成で活躍した反応, 有機合成化学協会 編, pp. 28-29, 化学同人, 東京 (2011).
5. 三成分連結反応
吉村文彦・谷野圭持 (共著)
天然物合成で活躍した反応, 有機合成化学協会 編, pp. 44-45, 化学同人, 東京 (2011).
6. 光学活性アリルシランの合成と反応
吉村文彦・谷野圭持 (共著)
天然物合成で活躍した反応, 有機合成化学協会 編, pp. 80-81, 化学同人, 東京 (2011).
7. 野崎-檜山-岸 (NHK) 反応
早川一郎・難波康祐 (共著)
天然物合成で活躍した反応, 有機合成化学協会 編, pp. 92-93, 化学同人, 東京 (2011).
8. S_N2' および S_N2 メチル化
吉村文彦・谷野圭持 (共著)
天然物合成で活躍した反応, 有機合成化学協会 編, pp. 94-95, 化学同人, 東京 (2011).
9. Trost 酸化と TPAP 酸化
吉村文彦・谷野圭持 (共著)
天然物合成で活躍した反応, 有機合成化学協会 編, pp. 118-119, 化学同人, 東京 (2011).
10. エポキシドのアリルアルコールへの変換とオゾン酸化
吉村文彦・谷野圭持 (共著)
天然物合成で活躍した反応, 有機合成化学協会 編, pp. 128-129, 化学同人, 東京 (2011).
11. 一重項酸素酸化
吉村文彦・谷野圭持 (共著)
天然物合成で活躍した反応, 有機合成化学協会 編, pp. 132-133, 化学同人, 東京 (2011).

12. 極性転換
谷野圭持（共著）
トップドラッグから学ぶ創薬化学, 有機合成化学協会 編, pp. 136, 東京化学同人, 東京 (2012).
13. OsO₄/NaIO₄ 酸化
谷野圭持（共著）
トップドラッグから学ぶ創薬化学, 有機合成化学協会 編, pp. 165, 東京化学同人, 東京 (2012).
14. オゾン酸化
谷野圭持（共著）
トップドラッグから学ぶ創薬化学, 有機合成化学協会 編, pp. 166, 東京化学同人, 東京 (2012).

D. 招待講演

1. Asymmetric Total Synthesis of Solanoeclepin A
K. Tanino
NTU-JSPS Joint Symposium "Recent Advances in Organic Syntheses", 2011.8.1–3, Singapore.
2. シストセンチュウ孵化促進物質の不斉全合成
谷野圭持
第28回有機合成化学セミナー, 2011.8.31–9.2, 天童.
3. Practical Synthesis of the Phytosiderophore Mugineic Acid: Toward Mechanistic Elucidation of Iron Acquisition in Barley
K. Namba
14th Asian Chemical Congress, 2011.9.5-7, Bangkok, Thailand
4. Total Synthesis of Solanoeclepin A
K. Tanino
22nd French-Japanese Symposium of Medicinal and Fine Chemistry, 2011.9.11–14, Rouen, France.
5. オオムギの鉄取り込み機構に関する有機化学的研究
難波康祐
第84回日本生化学大会 生体金属イオン：生命と分子をつなぐメッセンジャー, 2011.9.21-24, 京都.
6. Design, Tactics, and Findings in Natural Product Synthesis
K. Tanino
第17回名古屋メダルセミナー “*The Nagoya Medal of Organic Chemistry 2011*”, 2011.11.14, 名古屋.

7. 天然物合成を指向した環上四級不斉炭素構築法の開発
吉村文彦
有機合成化学総合講演会, 2011.12.17, 静岡

8. Asymmetric Total Synthesis of Solanoclepin A
K. Tanino
The 5th GCOE International Symposium: Catalysis as the Basis for the Innovation in Materials Science, 2012. 2.21–22, Sapporo.

9. 植物鉄輸送体のケミカルバイオロジー
難波康祐
日本化学会第92春季年会 特別企画「ケミカルバイオロジー」, 2012.3.25-28. 横浜

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) :

「新世代農薬リード化合物として期待される高次構造テルペノイドの全合成研究」

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」

難波康祐

基盤研究 (B) (分担) :

「イネ科植物のムギネ酸類による鉄取り込み機構の解明」

吉村文彦

若手研究 (B) (代表) :

「新しいタイプの免疫抑制剤ブラシリカルジンの全合成研究と機能解析」

F. 受賞関係

大澤 歩

第23回万有札幌シンポジウム Best Poster賞 (2011.7.2)

「クリック反応による機能性蛍光発色団の1段階合成」

山田拓正

第28回有機合成セミナー ベストポスター賞 (2011.9.2)

「ジビニルシクロプロパン転位を用いる多環性炭素骨格構築法」

高橋基将

第52回天然有機化合物討論会 奨励賞 (2011.9.28)

「ジャガイモシスト線虫孵化促進物質ソラノエクレピンAの不斉全合成」

大澤 歩

第100回有機合成シンポジウム 優秀ポスター賞 (2011.11.11)

「クリック反応による機能性蛍光発色団の1段階合成」

谷野圭持

第17回名古屋メダルセミナー シルバーメダル (2011.11.14)

「Design, Tactics, and Findings in Natural Product Synthesis」

平松孝啓

第55回香料・テルペンおよび精油化学に関する討論会 ベストプレゼンテーション賞
(2011.11.20)

「ツビフェラルAの全合成研究」

花田良輔

2012年化学系学協会北海道支部冬季研究発表会 優秀講演賞 (2012.2.8)

「高次付加環化反応を鍵とするタキサン骨格構築法」

花田良輔

日本化学会第92春季年会(2012) 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」

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

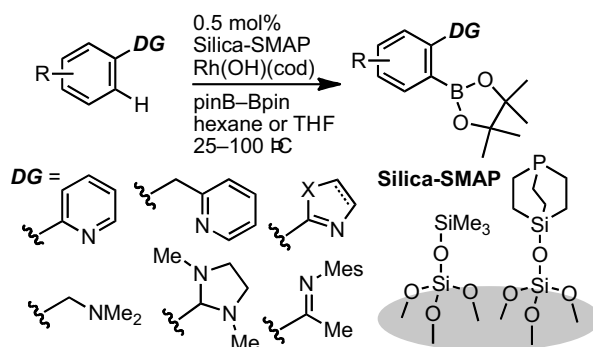
助教 岩井 智弘

(研究概要)

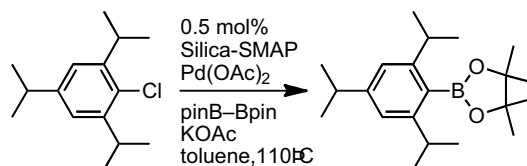
当研究室は、環境負荷の小さいグリーン合成プロセスの開発を目指し、新しい遷移金属触媒の設計・合成とその合成化学への応用を研究している。2011年度の代表的成果を以下に述べる。

【シリカ担持ホスフィン-金属触媒によるホウ素化反応】

当研究室では、かご型でコンパクトな構造を有するホスフィン分子 **SMAP** を合成、これをシリカゲルの表面に固定化した **Silica-SMAP** を開発し、その応用研究を行っている。以前 **Silica-SMAP** から調製される固定化 **Ir** 触媒がジボロン化合物による酸素系配位性官能基 (配向基) を持つ芳香族化合物のオルト位 C-H ホウ素化反応に活性を示すことを報告している。昨年は、新たに調製した **Silica-SMAP-Rh** 触媒が窒素系配向基を有する芳香族 C-H ホウ素化反応に活性を示すことを見出した (論文 11)。極めて高い選択性で窒素系配向基のオルト位での反応が進行する。ピリジル基、オキサゾリル基、ピラゾリル基、ベンジルピリジル基、第三級アミン誘導体、イミン誘導体など様々な官能基が配向基として働く。

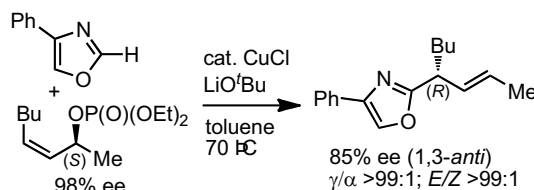


また、**Silica-SMAP** から調製される固定化 **Pd** 触媒がジボロン化合物による塩化アリールのホウ素化反応に極めて高い触媒活性を有することも明らかにした (論文 9)。**Silica-SMAP-Pd** 触媒は反応位置が立体的に混み合った多置換塩化アリール基質に対しても優れた適用性を示した。



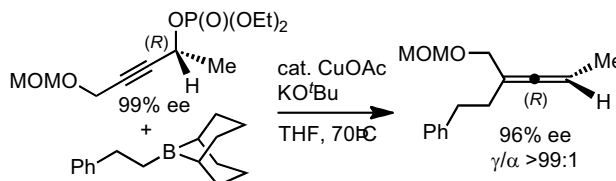
【銅触媒による電子不足アレン類のγ位選択的立体特異的直接アリル化反応】

銅(I)アルコキシド触媒により、リン酸アリル類と電子不足アレンのアリル化反応が穏和な条件下、γ位選択的、立体特異的に進行することを見出した (論文 15)。光学活性なアリル基質の反応は、1,3-*anti* の立体化学で完全な不斉転写を伴って進行した。本反応は、1,3-アゾール類 (オキサゾール、オキサジアゾール、チアゾール)、ピリジン-N-オキシド、フルオロアレン類のような電子不足アレン類に適用可能である。



【銅触媒による多置換アレン誘導体の合成】

9-BBN-H によるアルケンのヒドロホウ素化で生成するアルキルボランとリン酸プロパルギル類の銅触媒カップリング反応により高い位置および立体選択性で多置換アレン誘導体が合成できることを見出した (論文 10)。光学活性なプロパルギル基質の反応では、1,3-*anti* の立体化学で進行し、光学活性アレン化合物が得られる。



A. 原著論文

1. Sulfonamidoquinoline–Palladium(II) Dimer Complex As a Catalyst Precursor for Palladium-Catalyzed γ -Selective and Stereospecific Allyl–Aryl Coupling Reaction between Allylic Acetates and Arylboronic Acids
Y. Makida, H. Ohmiya, and M. Sawamura
Chem. Asian J., Vol. 6, No. 2, 410–414 (2011).
2. Copper-Catalyzed Conjugate Additions of Alkylboranes to Imidazolyl α,β -Unsaturated Ketones: Formal Reductive Conjugate Addition of Terminal Alkenes
H. Ohmiya, M. Yoshida, and M. Sawamura
Org. Lett., Vol. 13, No. 3, 482–485 (2011).
3. Copper(I)-Catalyzed Regioselective Monoborylation of 1,3-Enynes with an Internal Triple Bond: Selective Synthesis of 1,3-Dienylboronates and 3-Alkynylboronates
Y. Sasaki, Y. Horita, C. Zhong, M. Sawamura, and H. Ito
Angew. Chem. Int. Ed., Vol. 50, No. 12, 2778–2782 (2011).
4. Copper-Catalyzed Carboxylation of Alkylboranes with Carbon Dioxide: Formal Reductive Carboxylation of Terminal Alkenes
H. Ohmiya, M. Tanabe, and M. Sawamura
Org. Lett., Vol. 13, No. 5, 1086–1088 (2011).
5. Copper-Catalyzed γ -Selective and Stereospecific Allylic Alkylation of Ketene Silyl Acetals
D. Li, H. Ohmiya, and M. Sawamura
J. Am. Chem. Soc., Vol. 133, No. 15, 5672–5675 (2011).
6. Copper-Catalyzed Conjugated Additions of Alkylboranes to Aryl α,β -Unsaturated Ketones
H. Ohmiya, Y. Shido, M. Yoshida, and M. Sawamura
Chem. Lett., Vol. 40, No. 9, 928–930 (2011).
7. Mechanistic Insight into the Anomalous *syn*-Selectivity Observed During the Addition of Allenylboronates to Aromatic Aldehydes
Y. Sasaki, M. Sawamura, and H. Ito.
Chem. Lett., Vol. 40, No. 9, 1044–1046 (2011).
8. Intramolecular Hydroamination of Alkynic Sulfonamides Catalyzed by Gold-Triethynylphosphine Complex: Construction of Azepine Frameworks by 7-*Exo-dig* Cyclization
H. Ito, T. Harada, H. Ohmiya, and M. Sawamura
Beilstein. J. Org. Chem., Vol. 7, 951–959 (2011).
9. Palladium-Catalyzed Borylation of Sterically Demanding Aryl Halides with Silica-Supported Compact Phosphane Ligand
S. Kawamorita, H. Ohmiya, T. Iwai, and M. Sawamura
Angew. Chem. Int. Ed., Vol. 50, No. 36, 8363–8366 (2011).

10. General Approach to Allenes through Copper-Catalyzed γ -Selective and Stereospecific Coupling between Propargylic Phosphates and Alkylboranes
H. Ohmiya, U. Yokobori, Y. Makida, and M. Sawamura
Org. Lett., Vol. 13, No. 23, 6312–6315 (2011).
11. Rh-Catalyzed *Ortho*-Selective C–H Borylation of *N*-Functionalized Arenes with Silica-Supported Bridgehead Monophosphine Ligands
S. Kawamorita, T. Miyazaki, H. Ohmiya, T. Iwai, and M. Sawamura
J. Am. Chem. Soc., Vol. 133, No. 48, 19310–19313 (2011).
12. 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. 8, 1304–1307 (2012).
13. 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).
14. 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).
15. 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).
16. 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).
17. 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).
18. 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).

B. 総説・解説・その他

1. アリル化の反応位置を究める
大宮 寛久
化学と工業, Vol. 64, No. 8, 627 (2011).

D. 招待講演

1. 環境にやさしい有機ホウ素化合物の合成法
澤村 正也
大阪大学「環境月間」講演会, 2011.6.3, 大阪府.
2. Synthesis of Axially Chiral Allenes through Copper-Catalyzed Cross-Coupling between Propargylic Phosphates and Organoboron Compounds
Masaya Sawamura
14TH Asian Chemical Congress, 2011.9.5–8, Bangkok, Thailand.
3. Synthesis of Arylboronates through Transition Metal Catalysis with Immobilized Monophosphine Ligands
Masaya Sawamura
IME Boron XIV, 2011.9.11–15, Niagara Falls, Canada.
4. 配位平衡と反応空間の高度制御に基づく遷移金属錯体触媒の設計
澤村 正也
日本化学会第92春季年会, 2012.3.25–28, 神奈川県.
5. 有機ホウ素化合物を用いる高選択的炭素-炭素結合形成反応の開発
大宮 寛久
統合物質第2回若手研究会, 2011.5.27–28, 北海道.
6. アリル化の反応位置を究める
大宮 寛久
京都大学大学院理学研究科学術講演会, 2011.9.17, 京都市.
7. アリル化の反応位置を究める
大宮 寛久
京都薬科大学薬化学分野学術講演会, 2011.9.20, 京都市.
8. Regio- and Stereocontrolled Transition Metal Catalysis on Allylic Systems
Hirohisa Ohmiya
ISOMC 2011, 2011.11.11–12, Osaka.
9. 位置および立体制御された遷移金属触媒アリル化反応の開発
大宮 寛久
平成23年度日本化学会北海道支部冬季研究発表会, 2012.2.1, 札幌市.

10. Regio- and Stereocontrolled Transition Metal Catalysis on Allylic Systems
Hirohisa Ohmiya
Organisch-Chemisches Kolloquium, 2012.3.12, Technische Universität Berlin, Germany.
11. Regio- and Stereocontrolled Transition Metal Catalysis on Allylic Systems
Hirohisa Ohmiya
Organisch-Chemisches Kolloquium, 2012.3.14, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, Germany.
12. Regio- and Stereocontrolled Transition Metal Catalysis on Allylic Systems
Hirohisa Ohmiya
Conference de Chemie, 2012.3.16, Université de Strasbourg, France.
13. 有機ホウ素化合物を用いる高選択的炭素-炭素結合形成反応の開発
大宮 寛久
日本化学会第92春季年会, 2012.3.25-28, 神奈川県.
14. 遷移金属錯体による触媒的官能基化—高効率分子変換を目指して
岩井 智弘
若手研究者のための有機化学札幌セミナー, 2011.11.28, 札幌市.

E. 外部資金の取得状況 (2011.4-2012.3)

澤村 正也

基盤研究 (B) (代表) :

「内部アリル系の位置および立体選択的変換反応」

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フォームとする遷移金属触媒の集積化」

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 (B) (代表) :

「パラジウム触媒を用いたアリル系基質の高選択的分子変換反応」

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」

伊藤 英人

特別研究員奨励費：

「遷移金属-ホスフィン錯体による特異反応場の形成と触媒反応への応用」

佐々木 悠祐

特別研究員奨励費：

「不斉銅(I)触媒を用いた1,3-ジエン類のモノホウ素化による光学活性有機ホウ素化合物の合成」

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」

槇田 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

第29回（平成23年度）日本化学会 学術賞（2012.3.26）

「配位平衡と反応空間の高度制御に基づく遷移金属錯体触媒の設計」

大宮 寛久

第9回（平成23年度）日本化学会北海道支部 奨励賞（2012.2.1）

「位置および立体制御された遷移金属触媒アリル化反応の開発」

大宮 寛久

第1回（平成23年度）北海道大学研究総長賞（2012.3.9）

伊藤 英人

第2回（平成23年度）日本学術振興会 育志賞（2012.3.1）

「遷移金属-トリエチニルホスフィン錯体による特異反応場の形成と触媒反応への応用」

槇田 祐輔

日本化学会第92春季年会 学生講演賞（2012.3.28）

「銅触媒による電子不足アレーン類の γ 位選択的立体特異的 direct アリル化反応」

川守田 創一郎

第108回触媒討論会 優秀ポスター発表賞（2011.9.22）

「シリカ担持かご型ホスフィン配位子-ロジウム錯体による窒素官能性芳香族化合物のオルト位ホウ素化反応」

川守田 創一郎

The 1st Junior International Conference on Cutting-Edge Organic Chemistry in Asia

Best Presentation Award (2011.12.11)

「Directed Ortho Borylation of Functionalized Arenes Catalyzed by a Silica-Supported
Bridgehead Phosphine–Metal Complexes」

有機反応論研究室

(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)

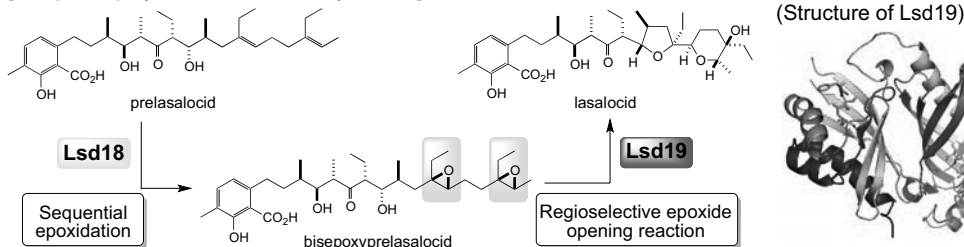
天然には多種多様な二次代謝産物が存在するが、その複雑な構造がいかにして合成されるか(生合成)を検討し、新規酵素反応を追い求めている。更に、これら生合成酵素の反応機構を解き明かし、有機合成に堪えるような触媒を作り出すことを目指している。

複雑な骨格を有する天然物の骨格構築機構の解明

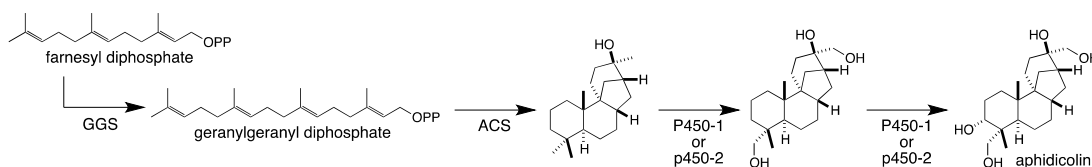
ポリエーテル系抗生物質 **lasalocid A** 生合成研究では、エポキシ化酵素 **Lsd18** が複数のオレフィンに対する連続的かつ立体選択的なエポキシ化反応を触媒することを明らかにした。また、世界で初めて同定したエーテル環形成反応を触媒するエポキシド加水分解酵素 **Lsd19** の立体構造解析に成功し、その反応機構の詳細が明らかになった (*Nature*, **2012**)。さらに、より複雑なイオノフォアポリエーテルであるモネンシンやキジマイシンの生合成研究においても一定の成果が見られた。一方、糸状菌由来二次代謝産物の生合成酵素を麹菌内で異種発現するための方法論を確立し、**aphidicolin** や **paspallin** の異種株生産に成功した。また、抗腫瘍性環状ペプチド **saframycin** 生合成で骨格構築を触媒する酵素 **SfmC** の機能解析結果を基盤として、現在、類縁化合物である **quinocarcin** や **cyanocyclin** の骨格構築機構の解明研究を進めている。

抗マラリア剤 **artemisinin** の骨格やペルオキシド架橋を系統的に改変した四環性化合物群を構築し、アフリカ睡眠病治療薬の開発に有望な化合物の創製に成功した(*JACS*, **2011**、表紙に採用)。

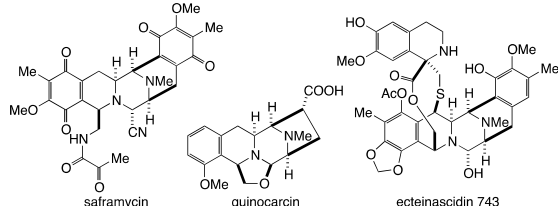
[Ionophore polyether lasalocid biosynthesis]



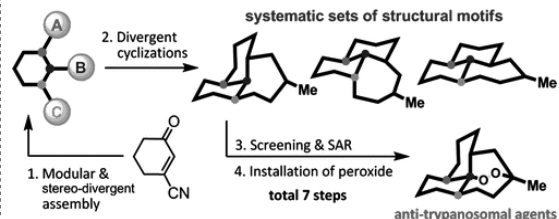
[Heterologous expression of aphidicolin biosynthetic genes]



[Biosynthetic study of tetrahydroisoquinoline antibiotics]



[Systematic Generation of 3D-Structural Diversity]



A. 原著論文

1. 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).
2. Enzymatic Catalysis of Anti-Baldwin Ring-Closure in Polyether Biosynthesis.
K. Hotta, X. Chen, R. S. Paton, A. Minami, H. Li, K. Swaminathan, I. Mathews, K. Watanabe, H. Oikawa, K. N. Houk, and C. -Y. Kim
Nature, Vol. 483, Issue 7389, 355-358 (2012).
3. Hg(OTf)₂-Catalyzed Direct Vinylation of Tryptamines and Versatile Applications for Tandem Reactions.
H. Mizoguchi, H. Oikawa, and H. Oguri
Org. Biomol. Chem., Vol. 10, Issue 21, 4236-4242 (2012).
4. Pictet-Spenglerase Involved in Tetrahydroisoquinoline Antibiotic Biosynthesis.
K. Koketsu, A. Minami, K. Watanabe, H. Oguri, and H. Oikawa
Curr. Opin. Chem. Biol., Vol. 16, Issue 1-2. 142-149 (2012).
5. Remarkable Synergistic Effect between MonBI and MonBII on the Epoxide-Opening Reaction in Ionophore Polyether Monensin Biosynthesis.
K. Sato, A. Minami, T. Ose, H. Oguri, and H. Oikawa
Tetrahedron Lett., Vol. 52, No. 41, 5277-5280 (2011).
6. Total Biosynthesis of Diterpene Aphidicolin, a Specific Inhibitor of DNA Polymerase Alpha: Heterologous Expression of Four Biosynthetic Genes in *Aspergillus oryzae*.
R. Fujii, A. Minami, T. Tsukagoshi, N. Sato, T. Sahara, S. Ohgiya, K. Gomi, and H. Oikawa
Biosci. Biotechnol. Biochem., Vol. 75, No. 9, 1813-1817 (2011).
7. Impact of the E540V Amino Acid Substitution in GyrB of Mycobacterium Tuberculosis Quinolone Resistance.
H. Kim, C. Nakajima, K. Yokoyama, Z. Rahim, Y. U. Kim, H. Oguri, and Y. Suzuki
Antimicrob. Agents Chemother., Vol 55, No 8, 3661-3667 (2011).
8. Generation of Anti-Trypanosomal Agents through Concise Synthesis and Structural Diversification of Sesquiterpene Analogs.
H. Oguri, T. Hiruma, Y. Yamagishi, H. Oikawa, A. Ishiyama, K. Otoguro, H. Yamada, and S. Omura
J. Am. Chem. Soc., Vol. 133, No. 18, 7096-7105 (2011).
9. Enzymatic Epoxide-Opening Cascades Catalyzed by a Pair of Epoxide Hydrolases in the Ionophore Polyether Biosynthesis.
A. Minami, A. Migita, D. Inada, K. Hotta, K. Watanabe, H. Oguri, and H. Oikawa
Org. Lett., Vol. 13, No. 7, 1638-1641 (2011).
10. Involvement of Common Intermediate L-3-Hydroxyknyurenine in the Chromophore Biosynthesis of Quinomycin Family Antibiotics.

Y. Hirose, K. Watanabe, A. Minami, T. Nakamura, H. Oguri, and H. Oikawa
J. Antibiot., Vol. 64, No. 1, 117-12 (2011).

11. Dioxygenases, Key Enzymes to Determine the Aglycon Structures of Fusicoccin and Brassicene, Diterpene Compounds Produced by Fungi.
Y. Ono, A. Minami, M. Noike, Y. Higuchi, T. Toyomasu, T. Sassa, N. Kato, and T. Dairi
J. Am. Chem. Soc., Vol. 133, No. 8, 2548-2555 (2011).
12. Crystallization and Preliminary X-ray Crystallographic Study of a Methyltransferase Involved in 2-Methylisoborneol (2-MIB) Biosynthesis in *Streptomyces lasaliensis*.
O. Ariyawutthiphan, T. Ose, M. Tsuda, Y. -G. Gao, M. Yao, A. Minami, H. Oikawa, and I. Tanaka
Acta Cryst., F67, 417-420 (2011).

B. 総説・解説・その他

1. 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, No. 4, 236-237 (2012).
2. 生合成マシナリーを用いた抗腫瘍性物質生産の試み
渡辺賢二, 大栗博毅, 及川英秋
バイオサイエンスとインダストリー, Vol. 69, No. 1, 26-30 (2011).
3. 21世紀の化学の夢「ゲノム資源化学」
及川英秋
学術の動向, No. 5, 66-69 (2011).

C. 著書

15. The Diels-Alderase never ending story.
A. Minami, and H. Oikawa
Biomimetic Organic Synthesis, Vol. 2, pp.751-786, Wiley-VCH, New York (2011).

D. 招待講演

1. 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その応用
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.
2. 生合成マシナリーを用いた天然物合成
及川英秋
第22回万有仙台シンポジウム, 2011.12.19, 仙台国際センター, 仙台.

3. 生合成マシナリーによる天然物合成研究
及川英秋
名大農学部オープンセミナー, 2011.10.25, 名古屋大学大学院生命農学研究科, 名古屋.
4. 天然物生合成：研究手法の変遷と生合成マシナリーによる天然物合成法の提唱
及川英秋
第46回天然物化学談話会, 2011.7.7-9, 熱川, 静岡.
5. Recent Progress on Enzymatic Construction of Natural Polyethers
Hideaki Oikawa
International Congress of Bacteriology and Applied Microbiology, Bioactive Microbial Products (Biosynthesis and Activity), 2011.9.6-11, Sapporo.
6. Elucidation of the Catalytic Mechanism on Non-ribosomal Peptide Synthetase Involving Biosynthesis of Saframycin-Type Antitumor Agents
Hideaki Oikawa
6th Korea-Japan Young Scientists Meeting on Bioorganic and Natural Products Chemistry, 2011.6.23-24, Seoul, Korea.
7. Biosynthesis of Peptide and Polyether Antibiotics
Hideaki Oikawa
7th US-Japan Seminar on Marine Natural Products, Cross-Disciplinary Expansions in Marine Bioorganic Chemistry, 2011.12.11-16, Naha.
8. Organic Synthesis Learned from Nature
Hideaki Oikawa
The 5th GCOE International Symposium, "Green & Sustainable Chemistry for Next Generation", 2012.2.21-22, Sapporo.
9. 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.
10. Concise Synthesis and Structural Diversification of Natural Product Analogues
Hiroki Oguri
MCR2011: The 5th International Conference on Multi-component Reactions and Related Chemistry, 2011.11.16, Hangzhou, China.
11. 天然物類似低分子群の迅速合成と構造多様化：生体機能分子探索資源の創製を目指して
大栗博毅
ERATO 伊藤グライコトリロジープロジェクトシンポジウム「生命化学の最先端」, 2011.7.27, 理化学研究所・和光研究所, 埼玉.

12. 天然物類似低分子群の迅速合成と構造多様化：生体機能創成を志向した合成化学的アプローチ
大栗博毅
横浜市立大学2011年度基盤科学セミナー, 2011. 6. 3, 横浜市立大学, 神奈川.
13. イオノフォアポリエーテル生合成マシナリーの化学的解明
南篤志
新学術領域研究「生合成マシナリー」第2回公開シンポジウム, 2011.6.4, 東京大学, 東京.

E. 外部資金の取得状況 (20011.4-2012.3)

及川英秋

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」

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」

JST-JICA 地球規模課題対応 国際科学技術協力事業 開発途上国のニーズを踏まえた感染症対策研究 (分担)：

「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」

南篤志

日本科学協会 2011年度笹川科学研究助成 (代表)：

「4環性ジテルペン・アフィジコリンの異種株生産」

溝口玄樹

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

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」

F. 受賞関係

及川英秋

第一回北海道大学研究総長賞(2012. 3. 6)

藤居瑠彌、南篤志、塚越多映、佐藤なつ子、佐原健彦、扇谷悟、五味勝也、及川英秋
日本農芸化学会欧文誌平成23年度論文賞 (2012. 3. 22)

「Total biosynthesis of diterpene aphidicolin, a specific inhibitor of DNA polymerase alpha: Heterologous expression of four biosynthetic genes in *Aspergillus oryzae*」

和田光弘

第5回 GCOE 国際シンポジウム優秀ポスター賞 (2012. 2. 22)

「Synthesis of Natural Product Analogs Containing a Bispyrrolidinoindoline Scaffold: Generation of Three-Dimensional Structural Variations through Stereochemical Diversifications」

藤居瑠彌

日本化学会北海道支部2011年夏季研究発表会優秀講演賞 (2011.10.4)

「骨格合成及び修飾に関する酵素を用いた四環性ジテルペンaphidicolinの全合成研究」

佐藤恭平

日本化学会北海道支部2011年夏季研究発表会優秀講演賞 (2011.10.4)

「モネンシン生合成における酵素的エポキシド開環反応の解析 (MonBI、MonBIIの基質特異性)」

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

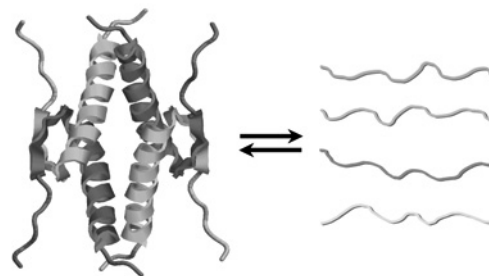
(研究概要)

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"の集積がいかにかして"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、『変異による構造の安定性変化とタンパク質の活性および細胞応答の相関とその閾値が非常に小さい』ことを提案している。さらに、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。また、*in vivo* での多様な 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。



p53 四量体形成の平衡

【翻訳後修飾と PPM1D ホスファターゼ】

p53 依存的に誘導されるホスファターゼ PPM1D は、乳癌を含む多数の悪性腫瘍で過剰発現しており、抗癌剤の有望なターゲットとなっている。また、PPM1D を欠損したマウスは精子形成不全や免疫不全を示すことより、精子形成や免疫系の分化に PPM1D が重要な働きを示すことが示唆されている。当研究室では、PPM1D の精子形成における機能、および PPM1D 過剰発現による新規細胞癌化機構の解明を実施している。この研究より、PPM1D 過剰発現が核小体形成や染色体分離の異常に関与していることを示している。さらに、強力な阻害活性を有する PPM1D アロステリック阻害剤を開発している。

【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 法を開発し、それによる新規機能性ナノワイヤーの創製を実施している。また、バイオミネラリゼーションペプチドの多量体化、立体的配向化により、金属ナノ粒子の構造制御が可能であることを示している。

A. 原著論文

1. Inhibition of tumor suppressor protein p53-dependent transcription by a tetramerization domain peptide via hetero-oligomerization.
J. Wada, R. Kamada, Y. Chuman, T. Imagawa, and K. Sakaguchi
Bioorg. Med. Chem. Lett., Vol. 22, 2780-2783 (2012).
2. 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, 729-732 (2012).
3. Phosphatase assay for multi-phosphorylated substrates using phosphatase specific-motif antibody.
Y. Chuman, K. Iizuka, T. Honda, H. Onoue, Y. Shimohigashi, and K. Sakaguchi
J. Biochem., Vol. 150, 319-325 (2011).
4. Formation process and solvent-dependent structure of a polyproline self-assembled monolayer on a gold surface.
Y. Han, J. H. Noguchi, K. Sakaguchi, and K. Uosaki
Langmuir., Vol. 27, 11951-11957 (2011).
5. Formation of functionalized nanowires using structure-controllable amyloid peptides.
H. Sakai, K. Watanabe, Y. Chuman, T. Masuda, K. Uosaki, and K. Sakaguchi
Peptide Sci., Vol. 2011, 23-24 (2012).
6. Analysis of interaction between p53 inducible protein phosphatase PPM1D and nucleolar protein.
Y. Kozakai, H. Yagi, Y. Teduka, Y. Chuman, and K. Sakaguchi
Peptide Sci., Vol. 2011, 43-44 (2012).
7. Probing the differential phosphothreonine and metal selectivity of human PPM1 phosphatase family.
J.I. Janairo, R. Iwamuro, S. Kaya, H. Yagi, Y. Chuman, T. Imagawa, and K. Sakaguchi
Peptide Sci., Vol. 2011, 245-246 (2012).
8. Repression of p53 transcriptional activity by inhibitory peptide via heterotetramerization.
J. Wada, R. Kamada, Y. Chuman, T. Imagawa, and K. Sakaguchi
Peptide Sci., Vol. 2011, 301-302 (2012).
9. Nanostructure formed by biomineralization peptide oligomerized via p53 tetramerization.
T. Sakaguchi, R. Kamada, Y. Chuman, and K. Sakaguchi
Peptide Sci., Vol. 2011, 345-346 (2012).
10. Involvement of PPM1D specific Pro-loop in regulatory mechanism of PPM1D phosphatase activity.
H. Yagi, Y. Chuman, Y. Kozakai, T. Imagawa, and K. Sakaguchi
Peptide Sci., Vol. 2011, 373-374 (2012).
11. Development of screening system for tumor suppressor p53 activators and inhibitors.
K. Uesugi, S. Ohshima, A. Tanaka, T. Imagawa, and K. Sakaguchi

Peptide Sci., Vol. 2011, 403-404 (2012).

C. 著書

16. Peptide Science 2011
Kazuyasu Sakaguchi (Editor)
The Japanese Peptide Society, 2012. ISBN 978-4-931541-12-2

D. 招待講演

1. Arrangement of Nanoparticle and Biomineralization through Peptide Self-assembly
Kazuyasu Sakaguchi
14th Asian Chemical Congress 2011, 2011.9.5-8, Bangkok.
2. 癌抑制たんぱく質 p53 と p53 誘導性ホスファターゼ PPM1D
坂口和靖
富士フイルム株式会社・先進研究所におけるセミナー, 2012.3.15, 小田原.
3. 生細胞蛍光イメージングを利用した癌抑制タンパク質 p53 の機能解析
今川敏明
第48回日本生化学会北海道支部例会, 2011.8.5, 札幌.

E. 外部資金の取得状況 (2011.4-2012.3)

坂口和靖

基盤研究 (B) (代表) (分担者: 今川敏明、中馬吉郎):

「腫瘍由来変異と進化に基づく癌抑制タンパク質 p53 四量体安定性と機能不全閾値の解明」

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」

八木寛陽

JSPS特別研究員奨励費:

「シリン基を基本骨格としたストレス応答性PPM1Dホスファターゼ阻害剤の開発」

坂井公紀

JSPS特別研究員奨励費:

「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」

小境夕紀

JASSO 平成23年度留学生交流支援制度ショートビジット:

「PPM1Dによる核小体タンパク質の脱リン酸化解析」

F. 受賞関係

坂井公紀

第 48 回ペプチド討論会 若手口頭発表最優秀賞(Excellent Stone Award) (2011.9.28)
「Formation of functionalized nanowires using structure-controllable amyloid peptides」

Jose Isagani Belen, Janairo

JSPS 4th HOPE Meeting 採択 (2012.3.7-12)
「Analysis on Phosphoamino-acid and Metal-Ion Selectivity of Human PPM1 Phosphatase Family」

第 48 回日本生化学会北海道支部例会 優秀ポスター賞 (2011.8.5)
「Probing the defferential phosphothreonine and metal selectivity of human PPM1 phosphatase family」

小境夕紀

第 48 回ペプチド討論会 若手口頭発表優秀賞(Good Stone Award) (2011.9.28)
「Analysis of interaction between p53 inducible protein phosphatase PPM1D and nucleolar protein」

平成 23 年度夏季日本化学会北海道支部優秀講演賞 (2011.9.10)
「p53 誘導性ホスファターゼ PPM1D 非拮抗型阻害剤 SPI-001 の阻害様式と細胞内作用」

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 高畑 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わる重要な高次クロマチン構造である。このヘテロクロマチンの形成と機能には実に多くの因子が関わっておりその全貌は明らかではない。我々は分子遺伝学的手法や生化学的手法を用いてこの過程に関与する因子の同定をとその機能を明らかにしようとしている。すでにヘテロクロマチン形成に関わる様々な因子を同定解析してきた。最近ではRNA干渉システムに依存したヘテロクロマチンに着目し、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RNAポリメラーゼIIのCTDリン酸化による制御機構の解明やメディエータ複合体の関与など成果を上げつつある。また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」の存在を提唱している。

【細胞形態の変化と維持の分子機構】

ミオシンIIはアクチン繊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に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。また核形態の維持機構に関しても研究対象を広げている。

【細胞内Ca²⁺シグナル伝達とカルシニューリン制御機構】

Ca²⁺/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、Ca²⁺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。我々は精子形成への関与が推察されるCaNBP75や、ダウン症候群に関与するRCAN1といったカルシニューリン結合タンパク質に着目し、これらによるカルシニューリンの機能制御機構の解明を目指している。

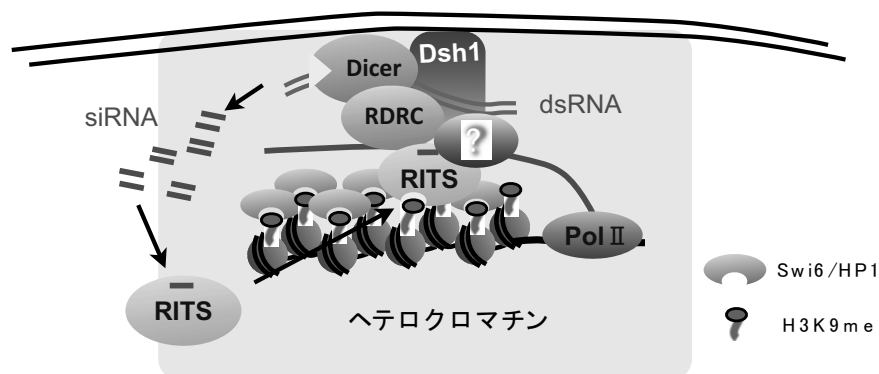


図1. 核膜近傍に形成される「RNAiに依存するヘテロクロマチン形成場」のモデル。

A. 原著論文

1. Roles of the C-terminal residues of calmodulin in structure and function.
C. Kitagawa, A. Nakatomi, D. Hwang, I. Osaka, H. Fujimori, H. Kawasaki, R. Arakawa,
Y. Murakami and S. Ohki
Biophysics, Vol. 7, 35-49 (2011).
2. Repressive chromatin affects factor binding at yeast HO (homothallic switching) promoter.
S. Takahata, Y. Yu and D. J. Stillman
J. Biol. Chem., Vol. 286, No.40, 34809-34819 (2011).
3. Dynamic assembly properties of nonmuscle myosin II isoforms revealed by combination of
fluorescence correlation spectroscopy and fluorescence cross-correlation spectroscopy.
M. Mitsuhashi, H. Sakata, M. Kinjo, M. Yazawa and M. Takahashi
J. Biochem., Vol. 149, No. 3, 253-263 (2011).
4. Conformation of the calmodulin-binding domain of metabotropic glutamate receptor subtype 7
and its interaction with calmodulin.
N. Isozumi, Y. Iida, A. Nakatomi, N. Nemoto, M. Yazawa and S. Ohki
J. Biochem., Vol. 149, No. 4, 463-474 (2011).
5. Enhancement of myosin II/actin turnover at the contractile ring induces slower furrowing in
dividing HeLa cells.
T. Kondo, K. Hamao, K. Kamijo, H. Kimura, M. Morita, M. Takahashi and H. Hosoya
Biochem. J., Vol. 435, No. 3, 569-576 (2011).
6. DNA-RNA hybrid formation mediates RNAi-directed heterochromatin formation.
M. Nakama, K. Kawakami, T. Kajitani, T. Urano and Y. Murakami
Genes Cells, Vol. 17, No. 3, 218-233 (2012).
7. Enucleation of human erythroblasts involves non-muscle myosin IIB.
K. Ubukawa, 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, No. 4, 1036-1044 (2012).
8. Ran and Calcineurin Can Participate Collaboratively in the Regulation of Spermatogenesis in
Scallop.
H. Hino, A. Arimoto, M. Yazawa, Y. Murakami and A. Nakatomi
Mar. Biotechnol., Vol. 14, No. 4, 479-490 (2012).

B. 総説・解説・その他

1. マイクロピットアレイ基板上的の繊維芽細胞と上皮細胞の観察。-細胞の運動と極性化
の過程-
矢沢道生、高橋正行
日本ヘモレオロジー学会誌 別冊, Vol. 11-12, 43-48 (2011).

D. 招待講演

1. Dsh1 assembles RNAi machinery and forms siRNA generation factory at Nuclear Periphery in fission yeast
村上洋太
第63回日本細胞生物学会大会シンポジウム, 2011.6.27, 札幌.
2. Transcriptional Machinery including RNA polymerase II regulates transcriptional and post-transcriptional gene silencing at heterochromatin
村上洋太、高畑信也、梶谷卓也、鈴木詔大、千田香織、森美由紀
第34回日本分子生物学会年会シンポジウム 『Mobile elements and its biological functions』
2011.12.16, 横浜.

E. 外部資金の取得状況 (2011.4-2012.3)

村上洋太

基盤研究(A) (代表) :

「non-coding RNA と RNAi に依存するサイレントクロマチンの構築機構」

特定領域研究 (代表) :

「細胞周期進行にともなうヘテロクロマチン機能制御機構の解明」

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」

高畑信也

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」

大屋恵梨子

特別研究員奨励費 :

「RNAi 依存的ヘテロクロマチンの制御因子としてのメディエーターの解析」

川上 慶

特別研究員奨励費 :

「分裂酵母のヘテロクロマチン形成に関与する新規遺伝子の同定とその解析」

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

(旧教員)

特任助教 太田 英俊 (平成24年3月転出・現 愛媛大学 助教)

(研究概要)

当部門では、触媒によるバイオマス分解の研究を行っている。本研究の目的は、燃料や化学品を合成し、再生可能なバイオマスの利用を図ることである (図 1)。セルロースは植物の主成分として自然界で最も大量に存在する有機化合物であるが、強固な結晶構造のために低分子への分解が困難である。しかし、我々は、固体触媒による固体のセルロース分解に世界で初めて成功し、担持金属触媒を用いたセルロースの加水分解・水素化によるソルビトール合成を報告した。現在、種々の触媒を用いてバイオマス変換反応の探索を展開するとともに反応機構の解明を目指しており (図 2)、例えば、ありふれた材料である活性炭によりセルロースをグルコースに分解できることを実証した。

また、我々は、メソ多孔体担体と担持金属との協奏機能により新しい触媒反応を開拓することを目指している。最近、水素中微量一酸化炭素選択酸化 (PROX) 反応において、メソポーラスシリカのシラノール基と担持した白金ナノ粒子が協奏的に機能し、室温で CO を選択的かつ完全に酸化できることを明らかにした (図 3)。また、表面シラノール基を細孔内外を区別して選択的に有機修飾、定量分析するとともに、酸化重合反応への応用を試みている。

さらに、当部門では、規整表面上に単分子層を精密設計することによる触媒反応場の構築にも取り組んでおり (図 4)、新規な触媒機能の創出を目指している。

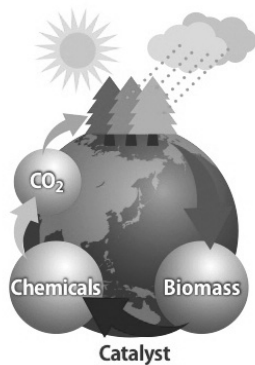


図 1. 触媒によるバイオマスの利活用と炭素循環

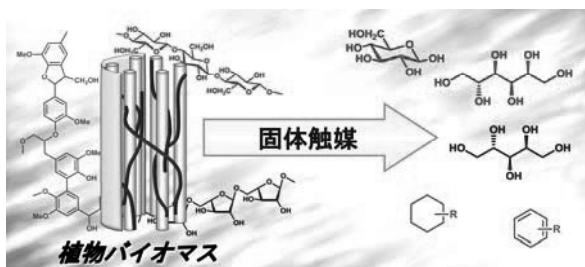


図 2. 固体触媒による木質バイオマスの選択的な分解

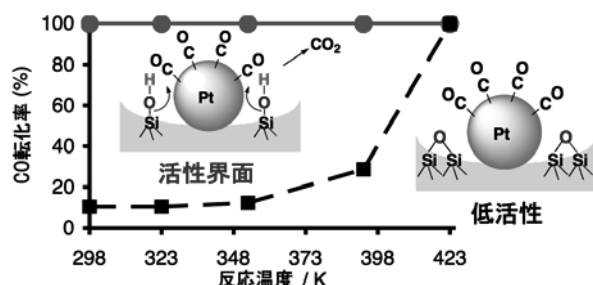


図 3. メソポーラスシリカ担持白金触媒による水素ガス中微量一酸化炭素の選択酸化

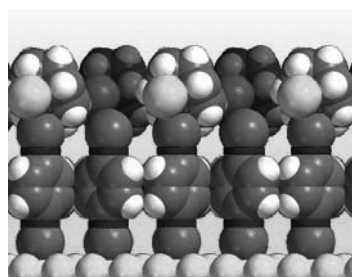


図 4. 金表面上に形成した単分子層触媒

A. 原著論文

1. 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).
2. 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).
3. 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).
4. 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).
5. 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).
6. Hydrodeoxygenation of phenols as lignin models under acid-free conditions with carbon-supported platinum catalysts
H. Ohta, H. Kobayashi, K. Hara and A. Fukuoka
Chem. Commun., Vol. 47, 12209-12211 (2011).
7. Hydroxyapatite-supported copper(II)-catalyzed azide-alkyne [3+2] cycloaddition with neither reducing agents nor bases in water
Y. Masuyama, K. Yoshikawa, N. Suzuki, K. Hara and A. Fukuoka
Tetrahedron Lett., Vol. 52, 6916-6918 (2011).
8. Catalysis and characterization of carbon-supported ruthenium for cellulose hydrolysis
T. Komanoya, H. Kobayashi, K. Hara, W.-J. Chun and A. Fukuoka
Appl. Catal. A: Gen., Vol. 407, 188-194 (2011).

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. Conversion of cellulose into renewable chemicals by supported metal catalysis
H. Kobayashi, T. Komanoya, S. K. Guha, K. Hara and A. Fukuoka
Appl. Catal. A: Gen., Vol. 409-410, 13-20 (2011).
3. Recent Developments in the Catalytic Conversion of Cellulose into Valuable Chemicals
P. Yang, H. Kobayashi and A. Fukuoka
Chin. J. Catal., Vol. 32, 716-722 (2011).
4. 固体触媒によるセルロースの糖化
小林広和, 福岡淳
日本エネルギー学会誌, Vol. 90, 512-517 (2011).

C. 著書

1. 固体触媒によるセルロース糖化技術 現状と課題
小林広和, 福岡淳 (共著)
バイオマスリファイナリー触媒技術の新展開, pp. 222-228, シーエムシー出版, 東京 (2011).

D. 招待講演

1. Hydrolysis of Cellulose by Carbon and Ruthenium Catalysts
Atsushi Fukuoka
Seminar at Fukui Institute for Fundamental Research, 2012.3.12, Kyoto.
2. Biomass conversion to renewable chemicals by heterogeneous catalysis
Atsushi Fukuoka
2011 TW-JP Symposium of Nanomaterials for Renewable Energy and Chemicals, 2011.11.21, Sendai.
3. Conversion of Lignocellulose into Renewable Chemicals by Heterogeneous Catalysis
Atsushi Fukuoka
CatchBio Symposium, 2011.9.29, the Netherlands.
4. Biomass Conversion to Renewable Chemicals by Heterogeneous Catalysis
Atsushi Fukuoka
14th Asian Chemical Congress, 2011.9.6, Thailand.
5. Conversion of lignocellulose into renewable chemicals by heterogeneous catalysis
Atsushi Fukuoka
242nd American Chemical Society National Meeting & Expositions, 2011.8.28, USA.
6. Catalytic Conversion of Lignocellulose into Renewable Chemicals
Atsushi Fukuoka
Seminar at Ames Laboratory, 2011.6.10, USA.

7. Catalytic Biomass Conversion to Renewable Chemicals
Atsushi Fukuoka
The 13th Korea-Japan Symposium on Catalysis, 2010.5.25, Korea.
8. Catalytic Biomass Conversion to Renewable Chemicals
Atsushi Fukuoka
The 3rd Joint Symposium of CRC-PCOSS, 2011.4.11, China.
9. 触媒法リグノセルロース分解反応
福岡淳
社団法人新化学技術推進協会・先端化学・材料技術部会・高選択性反応分科会講演会, 2011.8.1, 東京都特別区.
10. ナノ粒子担持触媒によるバイオマス変換反応
福岡淳
ナノ学会第9回大会, 2011.6.2, 札幌.
11. 触媒法バイオマス変換による化学品合成
福岡淳
ソニー先端マテリアル研-北海道大学触媒化学研究センター合同討論会, 2011.5.12, 東京都特別区.
12. Densely Packed Monolayer of Rh-Diisocyanide on Gold Surface as Recyclable Catalyst for Hydrogenation of Enones
Kenji Hara
International Symposium and the Third Iwasawa Conference on Catalysis and Surface Science for Efficient Utilization of Carbon Resources and Related Topics, 2011.12.4, China.
13. Densely Packed Monolayer of Metal Complex on Gold Surface: Application in Selective Catalysis
Kenji Hara
9th Asian Conference on Chemical Sensors, 2011.11.15, Taiwan.
14. Preparation and Catalysis of Densely Packed Monolayer of Rhodium-Diisocyanide Monolayer on Gold Surface
Kenji Hara
14th Asian Chemical Congress, 2011.9.8, Thailand.
15. Preparation and Catalytic Application of Metal-Diisocyanide Monolayer on Gold Surface
Kenji Hara, Yoshinori Kaji and Atsushi Fukuoka
FHI-CRC Joint International Symposium; Surface Science and Catalysis for Sustainable Society, 2011.4.1, Sapporo.
16. 規整表面上における金属錯体の精密集積による反応場設計
原賢二
触媒学会横浜地区講演会, 2012.1.24, 横浜市.

17. 規整表面上での触媒反応場の構築と応用
原賢二
長崎大学第2期中期目標・中期計画重点研究課題「次世代エネルギー物質科学の基盤構築」平成23年度第1回講演会, 2011.12.8, 長崎市.
18. Hydrolysis of Cellulose by Carbon and Ruthenium Catalysts
Hirokazu Kobayashi
International Symposium on Catalytic Biomass Conversion, 2012.2.24, Sapporo.
19. 担持金属触媒によるセルロースからの化学品合成
小林広和, 福岡淳
石油学会ジュニアソサエティ 北海道・東北地区講演会, 2012.2.17, 仙台市.
20. 担持金属触媒によるセルロース分解
小林広和, 福岡淳
触媒学会バイオマス変換触媒研究会, 第8回バイオマス変換触媒セミナー, 2011.7.1, 高知市.

E. 外部資金の取得状況 (2011.4-2012.3)

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」

NEDO 課題設定型産業技術開発費助成事業 (分担) :

「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」

原 賢二

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) :

「高密度混合単分子層による触媒反応場の制御」

旭硝子財団 研究助成 (代表) :

「機能化高密度単分子層の精密構築と触媒反応への応用」

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

駒野谷 将

触媒学会若手会第 32 回夏の研修会最優秀ポスター賞 (2011. 8. 10)

「担持金属触媒によるセルロース転換反応～担持金属種の加水分解活性～」

藪下 瑞帆

触媒学会北海道支部第 51 回オーロラセミナー優秀講演賞 (2011. 7. 25)

「炭素触媒によるセルロース加水分解機構の検討」

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

(旧教員)

教授 佃 達哉 (平成23年10月転出・現 東京大学 教授)

准教授 山内 美穂 (平成24年1月転出・現 九州大学 准教授)

(研究概要)

集合機能化学研究室では、特異な発光性および光電子機能性を持つ高分子の合成研究と物性-構造相関についての検討を行っている。特に、キラル高分子の精密な構造制御により高効率な円偏光発光を示す高分子材料の開発に取り組んでいる。その成果として、青色発光を示す直鎖ポリフルオレンのキラル基としてこれまで用いられていなかったネオメンチル基を、鎖中のすべてのモノマー単位ではなく一つおきに導入して交互共重合体構造をつくることにより高効率な青色円偏光発光体を調製することができた (図1)。また、従来の直鎖型発光高分子のほとんどすべてについて円偏光効率を向上させるためには分子配列制御のための熱処理 (アニーリング) による結晶化・液晶化が必要不可欠であったのに対して、ネオメンチル基を有する光学活性なハイパーブランチ型のポリフルオレンビニレン誘導体が一切の配列処理を必要とせずアモルファス状態で有機高分子としては最も高い効率で緑色の円偏光を発することを見出した (図2)。さらに、ビニルポリマーでありながら電荷輸送能を有する π スタック型高分子の末端にキラル基を導入したところ白色の円偏光を示すことが明らかになった (図3)。これは白色円偏光発光する有機高分子の最初の例と考えられる。以上に加えて、光を用いたキラル高分子の新しい合成法および高分子と金属種との錯体形成に基づく高分子触媒の研究も行っている。

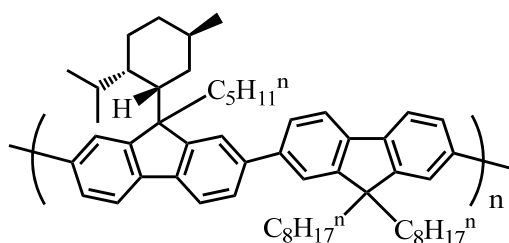


図1. 高効率青色円偏光発光を示すポリフルオレン誘導体 (交互共重合体)

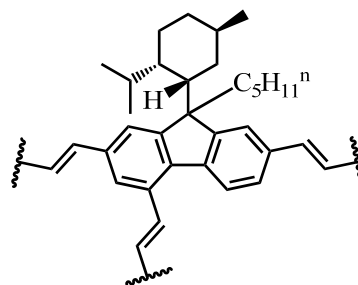


図2. アモルファス状態で高効率緑色円偏光発光を示すハイパーブランチ型高分子

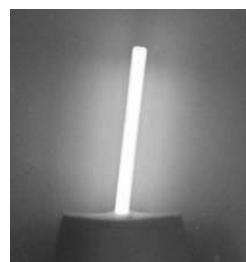
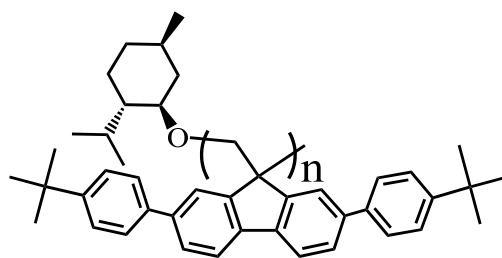


図3. 白色円偏光発光を示す π スタック型ポリマーと発光の様子

A. 原著論文

1. A Photo-degradable Helix: Synthesis, structure, and photolysis of optically Active poly[2,7-bis(4-*t*-butylphenyl)-9-methylfluoren-9-yl acrylate]
Takeshi Sakamoto, Kento Watanabe, Yukatsu Shichibu, Katsuaki Konishi, Shin Sato, and Tamaki Nakano
Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, Vol. 49, 945–956 (2011).
2. Synthesis and Efficient Circularly Polarized Light Emission of an Optically Active Hyperbranched Poly(fluorenevinylene) Derivative
Yu Juin-Meng, Takeshi Sakamoto, Kento Watanabe, Seiichi Furumi, Nobuyuki Tamaoki, Yun Chen, Tamaki Nakano
Chemical Communications, Vol. 47, 3799–3801 (2011).
3. Asymmetric Anionic Polymerization of 2,7-Bis(4-*t*-butylphenyl)fluoren-9-ylmethyl Methacrylate and Photoinduced Structural Transition of the Obtained Polymer
Kento Watanabe, Takeshi Sakamoto, Tamaki Nakano
Chirality, Vol. 23, E28–E34 (2011).
4. A chiral π -stacked vinyl polymer emitting white circularly polarized light
Kento Watanabe, Takeshi Sakamoto, Makoto Taguchi, Michiya Fujiki and Tamaki Nakano
Chemical Communications, Vol. 47, 10996–10998 (2011).

B. 総説・解説・その他

1. 高効率な円偏光発光を示すキラルハイパーブランチ型ポリマー
中野 環、渡辺顕士、坂本 猛
ファインケミカル, Vol. 40, 24–32 (2011).

D. 招待講演

1. Synthesis and structure of CPL-emitting polymers
中野 環
第4回アジア化学会議(ACC) (2011年9月7日、バンコク)
2. Synthesis of helical polymers with the aid of light
中野 環
第43回 IUPAC World Chemistry Congress, (2011年8月2日、プエルトリコ).

E. 外部資金の取得状況 (2011.4–2012.3)

中野 環

科学研究費補助金 基盤研究 B (代表) :
「光による高分子の高次構造・物性の制御」

科学研究費補助金 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開発」

住友財団 研究助成（代表）：
「円偏光によるキラル高分子の合成」

科学技術振興機構 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」

科学技術振興機構 A-Step シーズ探索（代表）：
「円偏光発光性高分子の開発」

F. 受賞関係

渡辺顕士

第 46 回 高分子学会北海道支部研究発表会 講演賞(最優秀賞) (2012. 1. 30)
「円偏光発光する新規キラルポリフルオレン誘導体の合成と物性」

(旧教員分)
A. 原著論文

1. ¹⁹⁷Au Mössbauer Spectroscopy of Au₂₅(SG)₁₈⁻ Revisited.
T. Tsukuda, Y. Negishi, Y. Kobayashi and N. Kojima
Chem. Lett., Vol. 40, 1292–1293 (2011).
2. Organogold Clusters Protected by Phenylacetylene.
P. Maity, H. Tsunoyama, M. Yamauchi, S. Xie and T. Tsukuda
J. Am. Chem. Soc., Vol. 133, 20123–20125 (2011).
3. Thermal Stabilization of Thin Gold Nanowires by Surfactant-Coating: a Molecular Dynamic Study.
S. E. Huber, C. Warakulwit, J. Limtrakul, T. Tsukuda and M. Probst
Nanoscale, Vol. 4, 585–590 (2012).
4. Platonic Hexahedron Composed of Six Organic Faces with an Inscribed Au Cluster.
M. Sakamoto, D. Tanaka, H. Tsunoyama, T. Tsukuda, Y. Minagawa, Y. Majima and T. Teranishi
J. Am. Chem. Soc., Vol. 134, 816–819 (2012).
5. High-Yield Synthesis of PVP-Stabilized Small Pt Clusters by Microfluidic Method.
M. Jakir Hossain, H. Tsunoyama, M. Yamauchi, N. Ichikuni and T. Tsukuda
Catal. Today, Vol. 183, 101–107 (2012).
6. Study on the Structure and Electronic State of Thiolate-Protected Gold Clusters by Means of ¹⁹⁷Au Mössbauer Spectroscopy.
N. Kojima, K. Ikeda, Y. Kobayashi, T. Tsukuda, Y. Negishi, G. Harada, T. Sugawara and M. Seto
Hyperfine Interactions, Vol. 207, 127–131 (2012).
7. Selective Synthesis of Organogold Magic Clusters Au₅₄(C≡CPh)₂₆.
P. Maity, T. Wakabayashi, N. Ichikuni, H. Tsunoyama, S. Xie, M. Yamauchi and T. Tsukuda
Chem. Commun., Vol. **48**, 6085–6087 (2012).

B. 総説・解説・その他

1. Aerobic Oxidations Catalyzed by Colloidal Nanogold.
T. Tsukuda, H. Tsunoyama and H. Sakurai
Chem. Asian J., Vol. 6, 736–748 (2011).
2. Size-Controlled Synthesis of Gold Clusters as Efficient Catalysts for Aerobic Oxidation.
H. Tsunoyama, Y. Liu, T. Akita, N. Ichikuni, H. Sakurai, S. Xie and T. Tsukuda
Catal. Surv. Asia, Vol. 15, 230–239 (2011).

3. Toward an Atomic-Level Understanding of Size-Specific Properties of Protected and Stabilized Gold Clusters.
T. Tsukuda
Bull. Chem. Soc. Jpn., Vol. 85, 151–168 (2012).

D. 招待講演

1. Atomically Size-Controlled Synthesis of Gold Catalysts using Monolayer-Protected Gold Clusters
T. Tsukuda
International Symposium on Monolayer-Protected Clusters (ISMPC11), 2011.6.6–9, Jyväskylä.
2. 気相金属クラスターと小分子の反応を規範とする触媒設計
佃達哉
ワークショップ「ナノ粒子触媒の構造制御と表面化学」, 2011.6.28-29, 札幌.
3. Aerobic Oxidation Catalyzed by Size-Selected Gold Clusters
T. Tsukuda
International Symposium on Activation of Dioxygen and Homogeneous Catalytic Oxidations (ADHOC2011), 2011.7.3–9, Okinawa.
4. Aerobic Oxidation Catalyzed by Size-Selected Gold Clusters
T. Tsukuda
14th Asian Chemical Congress 2011, 2011.9.5-8, Bangkok.
5. 金属クラスターを利用した酸素酸化触媒の合理的開発に向けて
佃達哉
CMSI 元素戦略 WG「触媒の部」実験計算連携検討会, 2011.11.12, 京都.
6. Atomically Precise Synthesis of Gold-Based Clusters: Effect of Size and Composition on Aerobic Oxidation Catalysis
T. Tsukuda
GRI Symposium III on Cluster Science, 2012.2.1-3, Nagoya.
7. Atomically Precise Synthesis of Gold-Based Clusters: Effect of Size and Composition on Aerobic Oxidation Catalysis
T. Tsukuda
UT-SNU-NTU Chemistry Department Joint Symposium, 2012.2.6, Tokyo.
8. Atomically Precise Synthesis of Gold-Based Clusters: Effect of Size and Composition on Aerobic Oxidation Catalysis
T. Tsukuda
3rd International Symposium on Creation of Functional Materials – Coordination Chemists at the Front, 2012.2.9-10, Tsukuba.

11. Structural Control and Catalytic Activity of Alloy Nanoparticles
M. Yamauchi, R. Abe and T. Tsukuda
14th Asian Chemical Congress 2011, 2011.9.5-8, Bangkok.
12. Hydrogen Induced Phenomena in Nanometals and Nanoalloys
M. Yamauchi
2011 Gordon Research Conference: Hydrogen Metal Systems, 2011.7.21, Stonehill College, Massachusetts, USA.

E. 外部資金の取得状況 (2011.4–2012.3)

佃達哉

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) :
「孤立モデル系を規範とする革新的金属クラスター触媒の開拓」

山内美穂

基盤研究 (B) (代表) :
「ニッケルナノ合金におけるナノフラストレーション相発現」

挑戦的萌芽研究 (代表) :
「窒素と水からのアンモニア合成システムの開発」

戦略的創造研究推進事業CREST「構造制御と機能」領域 (代表) :
「高選択的触媒反応によるカーボンニュートラルなエネルギー変換サイクルの開発」

文部科学省実施事業元素戦略プロジェクト「サブナノ格子物質中における水素が誘起する新機能」(サブテーマ代表) :
「金属ナノ粒子における水素誘起高機能発現」

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)

自然は、タンパク質、核酸、脂質、糖といったすべての生物に共通する分子（生体分子）をパーツとして、それらの高度な分子認識と自己集合（self-assembly）によって分子集合体システムを構築し、効率の良いエネルギー変換や物質生産、情報変換を達成している。これまで自然をお手本とすることで分子集合体の化学は超分子化学として広く発展してきた。この自己集合の概念は近年、分子だけにとどまらず、ナノ粒子の集合化においても重要になってきている。ナノ粒子集合体は、単体とは異なる新規な光学、電気、磁気的特性を発現することが期待されている。本研究分野ではナノ粒子の集合状態を制御・作製する手法を確立し、ナノテクノロジーと融合することで、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て研究を行っている。例えば、ナノ粒子を配列制御するために DNA を鋳型として用いることができる。伸長固定化した DNA 上に静電相互作用で金ナノ粒子を固定化し、次いでナノ粒子間を DNA に沿って導電性高分子で繋ぐことで単電子トランジスタの基本となる二重トンネル接合を形成できることを見出した（図1）。量子ドット表面の分散剤を透析によってはずしていくと、表面電位がゼロに近づきナノ粒子間の斥力と引力がバランスすることで1次元に配列することを見出した（図2）。これによって溶液はゲル状になり、基板に塗布すると均一な薄膜を容易に形成でき、このような薄膜は量子ドット型太陽電池に応用できる。金ナノ粒子の分散剤として Semi-fluorinated ligand (SFL) を新規に合成した。これで被覆した金ナノ粒子は THF 中で中空カプセル状に集合することを見出した（図3）。これは脂質が自己集合して二分子膜小胞体（ベシクル）を形成するのと同じ現象であることから、今回得られた構造をナノ粒子ベシクルと呼んでおり、分子ベシクルにはない新規な機能が発現すると期待している。

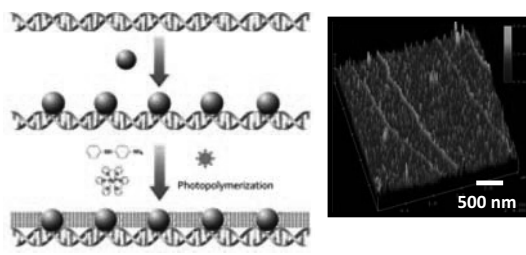


図1 DNAを鋳型とした金ナノ粒子とポリアニリンの1次元配列

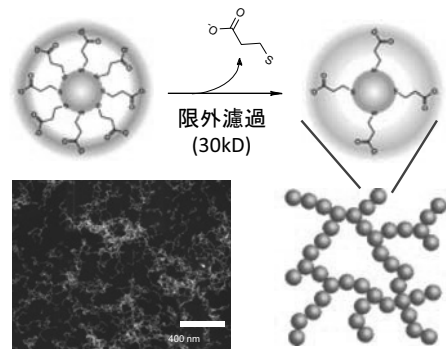


図2 量子ドットの水中での1次元配列

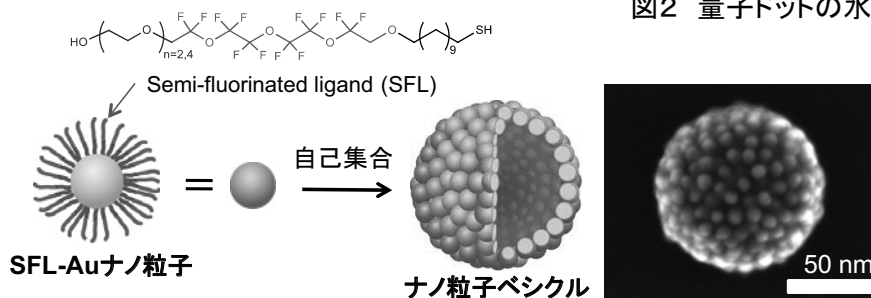


図3 金ナノ粒子の集合化によるナノ粒子ベシクル形成

A. 原著論文

1. Gold Nanoparticles Coated with Semi-Fluorinated Oligoethyleneglycol Produce sub-100 nm Nanoparticle Vesicles without Templates
K. Niikura, N. Iyo, T. Higuchi, T. Nishio, H. Jinnai, N. Fujitani, K. Ijiro
J. Am. Chem. Soc., Vol. 134, 7632 (2012).
2. Hydrophilic Gold Nanoparticles Adaptable for Hydrophobic Solvents
S. Sekiguchi, K. Niikura, Y. Matsuo, K. Ijiro
Langmuir, Vol. 28, 5503-5507 (2012).
3. Nuclear Transport facilitated by the Interaction Between Nuclear Pores and Carbohydrates
S. Sekiguchi, K. Niikura, Y. Matsuo, Shige H. Yoshimura, K. Ijiro
RSC Advances, Vol.2 1656-1662 (2012).
4. Virus Capsid Coating of Gold Nanoparticles via Cysteine-Au Interactions and their Effective Cellular Uptakes
K. Nagakawa, K. Niikura, T. Suzuki, Y. Matsuo, M. Igarashi, H. Sawa, K. Ijiro
Chem. Lett. , Vol. 41(1), 113-115 (2012).
5. Hydrophilic Double-Network Polymers that Sustain High Mechanical Modulus under 80% Humidity
T. Tominaga, K-I. Sano, J. Kikuchi, H. Mitomo, K. Ijiro, and Y. Osada,
ACS Macro Lett, Vol. 1(3), 432–4436 (2012)
6. Self-Repairing Filamentous Actin Hydrogel with Hierarchical Structure
K-I. Sano, R. Kawamura, T. Tominaga, N. Oda, K. Ijiro and Y. Osada
Biomacromolecules, Vol. 12(12), 4173-4177 (2011).
7. pH-Dependent Network Formation of Quantum Dots and Fluorescent Quenching by Au Nanoparticle Embedding
S. Sekiguchi, K. Niikura, N. Iyo, Y. Matsuo, A. Eguchi, T. Nakabayashi, N. Ohta, and K. Ijiro
ACS Applied Materials & Interfaces, Vol. 3(11), 4169-4173, (2011).
8. Inspiration from chemical photography: accelerated photoconversion of AgCl to functional silver nanoparticles mediated by DNA
G. Wang, T. Nishio, M. Sato, A. Ishikawa, K. Nambara, K. Nagakawa, Y. Matsuo, K. Niikura and K. Ijiro
Chem. Comm., Vol. 47, 9426-9428 (2011).
9. Artificial Polymeric Receptors on the Cell Surface Promote the Efficient Cellular Uptake of Quantum Dots
K. Niikura, K. Nambara, T. Okajima, R. Kamitani, S. Aoki, Y. Matsuo, and K. Ijiro
Organic and Biomolecular Chemistry, Vol.9, 5787-5792 (2011).
10. Improving in Vivo Hepatic Transfection Activity by Controlling Intracellular Trafficking: The Function of GALA and Maltotriose
H. Akita, T. Masuda, T. Nishio, K. Niikura, K. Ijiro, and H. Harashima
Mol. Pharmaceutics, Vol. 8(4), 1436-1442 (2011).

11. Thermoresponsive Microtubule Hydrogel with High Hierarchical Structure
K-I. Sano, R. Kawamura, T. Tominaga, H. Nakagawa, N. Oda, K. Ijiro, Y. Osada
Biomacromolecules, Vol. 12(5), 1409–1413 (2011).

B. 総説・解説・その他

1. 糖鎖修飾によるナノ粒子の核移行
新倉謙一, 居城邦治, 関口翔太
生体の科学, Vol.62(5), 496-497 (2011).
2. 分子を超えたナノ粒子のセルフ-アッセンブリー
新倉謙一, 居城邦治
高分子, Vol.60, 531-536 (2011).

C. 著書

1. 第1編 第2章 DNAの金属化
居城邦治 (共著)
ソフトナノテクノロジーにおける材料開発, pp. 151-156, CMC出版, 東京 (2011).
2. 第3章 13節 DNAミメティクス
居城邦治 (共著)
次世代バイオミメティクス研究の最前線-生物多様性に学ぶ-, pp. 226-230, CMC出版, 東京 (2011).

D. 招待講演

1. DNA-assisted fabrication of luminescent and Raman active silver nanoparticles for dual-modal bioimaging
Kuniharu Ijiro
SPIE Optics + Photonics 2011, 2011.8.21-25, San Diego, USA
2. DNA-templated bottom-up fabrication of conductive nanowires
Kuniharu Ijiro
2011 Taiwan-Japan Bilateral Polymer Symposium (TJBPS'11), 2011.9.14-17, Hsinchu, Taiwan
3. 分子を超えた粒子のセルフアッセンブリー
新倉謙一
岐阜大学公開セミナー, 2011.9.26, 岐阜大学
4. DNA-conjugated silver nanoparticles for fluorescence and Raman scattering dual-modal imaging
Kuniharu Ijiro
12th Chitose International Forum on Photonic Science & Technology (CIF'12), 2011.10.13-14, Chitose, Hokkaido

5. Virus Capsules Enabling Controlled Release of Drug Molecules
Kenichi Niikura
International Symposium on Innovative Nano-biodevices (ISIN 2012), 2012.3.21-22, TOYODA AUDITORIUM, Nagoya University

E. 外部資金の取得状況 (2011.4-2012.3)

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 (代表) :
「金属・半導体の表面加工とバイオミメティック・エンジニアリング」

新倉謙一

挑戦的萌芽研究 (代表) :
「細胞膜の流動性に着目した癌細胞特異的なナノ粒子の創製」

川合最先端プロジェクトサポート若手研究助成 (代表) :
「ゲーティングナノポアの信号増幅を目指したウイルス修飾法の開発」

永川桂大

特別研究員奨励費 (代表) :
「ウイルスを鋳型とする金属ナノ粒子の三次元配列化と光集積への応用」

関口翔太

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」

F. 受賞関係

伊與直希

2011年度北海道高分子若手研究会最優秀ポスター賞 (2011.8.27)
「有機フッ素化合物提示金ナノ粒子の自己組織化による三次元球形構造体の作製」

杉村尚俊

第46回高分子学会北海道支部研究発表会優秀講演賞 (2012.2.13)
「光反応場としてのルンフェラーゼ内包ウイルスカプセルの作製」

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
 准教授 西山 宏昭
 助教 眞山 博幸

(研究概要)

当研究室では、無機酸化物ガラスをベースとした光・電子機能の発現とその応用に関する研究や微細な表面構造をもつ基板の濡れに関する研究に取り組んでいます。具体的には前者では材料表面や内部に形成したナノ構造を利用した光波制御や光化学反応場の創製、電気的特性の制御の研究を通じて情報家電、エネルギー、ナノバイオ計測などの分野への貢献、後者では濡れ（親水性や撥水性、濡れ広がり速度）の制御方法の確立を通じて低環境負荷性を有する表面設計（セルフクリーニング能のある表面や耐久性のある超撥水表面）を目指しています。以下では濡れの研究に関する概要を紹介します。

実用を目指した濡れの制御法を確立するためには、表面凹凸のあるハスの葉の撥水や小腸のような消化器官の濡れを本質的に理解することが極めて重要となります。この問題意識の下、熱力学的安定性についての理論的研究の後、初期状態から熱力学的安定状態へ至る緩和過程における濡れのダイナミクス（液滴の濡れ広がり）に注目した研究に重点を移しています。具体的には適当に粗い表面（数～数十 μm のスケール領域で表面フラクタル次元が 2.2 次元）を有するフラクタル寒天ゲル（モデル小腸壁）と滑らかな表面（同 2.0 次元）の通常の寒天ゲルを作製し、液滴（純水とアルコール水溶液）の濡れ広がりの様子を 1 ms 毎に超高速カメラで撮影し、接触角の時間変化を評価することで表面凹凸と濡れ広がりとの関係を定量化に評価します。従来の濡れ広がり研究から、液体に濡れやすいフラットな表面では Tanner の法則（濡れ広がり時間 t 、そのときの接触角 $\theta(t)$ としたとき、 $\theta(t) \propto t^{-0.3}$ ）が成り立つことが知られていますが、実験的に作製することが困難であった適当にラフな表面上での濡れ広がりには実験的に報告されていません。実験の結果、フラットな表面では水の濡れ広がりには Tanner の法則（ $\theta(t) \propto t^{-0.3}$ ）に従うこと、Marangoni 効果が顕著なアルコール水溶液では $\theta(t) \propto t^{-0.5} \sim t^{-0.9}$ となり極めて濡れ広がりが速くなることが見出されました。一方、フラクタル寒天ゲルでは両条件においてほとんど違いが見られない $\theta(t) \propto t^{-0.5}$ の振る舞いが観測されました。このような事実は親水性表面での表面凹凸は一定の濡れ広がり場をつくりだしていることを意味しています。今後は他の水溶液で実験を行い、実用化に向けた濡れ広がり制御技術に結びつけてゆきます。

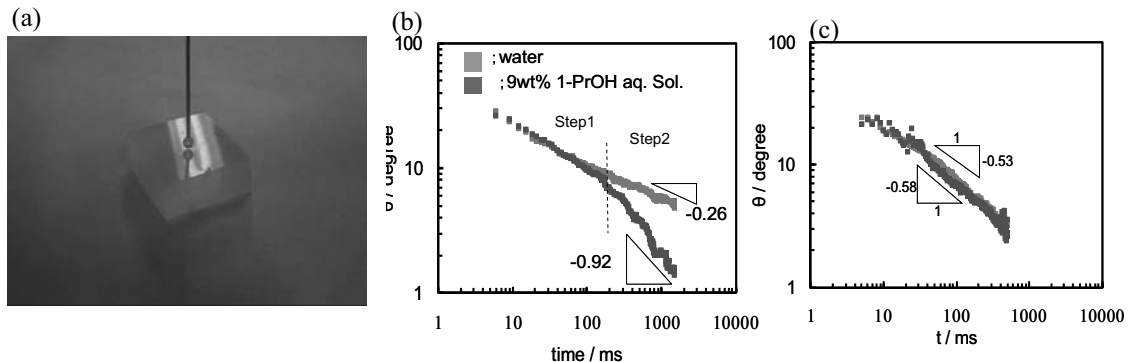


図1 (a)実験の外観、(b)フラットな寒天ゲル上での濡れ広がりにおける接触角の時間変化、(c)フラクタル寒天ゲル上での濡れ広がりにおける接触角の時間変化。

A. 原著論文

1. Anomalous Spreading with Marangoni Flow on Agar Gel Surfaces
Y. Nonomura, S. Chida, E. Seino and H. Mayama
Langmuir, Vol. 28, 3799-3806 (2012).
2. Kinetics on formation of super water repellent surfaces from phase transformation in binary mixtures of trimyristin and tripalmitin
B. Hong, D. Li, Q. Lei, L. Xu, W. Fang and H. Mayama
Colloids Surf. A, Vol. 396, 130-136 (2012).
3. Spontaneous Emission Control of CdSe/ZnS Nanoparticle Monolayer in Polymer Nanosheet Waveguide Assembled on a One-Dimensional Silver Grating Surface
M. Mitsuishi, S. Morita, K. Tawa, J. Nishii and T. Miyashita
Langmuir, Vol. 28, 2313-2317 (2012).
4. Cavity-resonator-integrated guided-mode resonance filter for aperture miniaturization
K. Kintaka, T. Majima, J. Inoue, K. Hatanaka, J. Nishii and S. Ura
Optics Express, Vol. 20, 1444-1449 (2012).
5. Microfluidic devices with off-axis diffractive focusing reflectors for refractive index sensing
西山 宏昭
第 28 回センサ・マイクロマシンと応用システムシンポジウム論文集、Vol. 1, 671-674 (2011).
6. Fabrication of a mid-IR wire-grid polarizer by direct imprinting on chalcogenide glass
I. Yamada, N. Yamashita, K. Tani, T. Einishi, M. Saito, K. Fukumi and J. Nishii
Optics Letters, Vol. 36, 53882-53884 (2011).
7. Photoinduced Reversible Topographical Changes on Diarylethene Microcrystalline Surfaces with Bio-mimetic Wetting Properties
N. Nishikawa, A. Uyama, T. Kamitanaka, H. Mayama, Y. Kojima, S. Yokojima, S. Nakamura, K. Tsujii and K. Uchida
Chem. Asian J., Vol. 6, 2400-2406 (2011).
8. Off-axis diffractive focusing reflectors for refractive index sensing in microfluidic devices
H. Nishiyama, Y. Sagawa, N. Furukawa, S. Okamoto, Y. Hirata and J. Nishii
Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 50, 06GL02-1-072011-3 (2011).
9. Fabrication of SiO₂ hybrid microlens structures using femtosecond laser nonlinear lithography
H. Nishiyama, M. Mizoshiri, Y. Hirata and J. Nishii
IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, Vol. 18, 072011-1-072011-4 (2011).
10. Dynamic self-organization and polymorphism of MT assembly through active interaction with kinesin
Y. Tamura, R. Kawamura, K. Shinkawa, A. Kakugo, Y. Osada, J. Gong and H. Mayama
Soft Matter, Vol. 7, 5654-5659 (2011).
11. Large refractive index changes of a chemically amplified photoresist in femtosecond laser

nonlinear lithography

M. Mizoshiri, Y. Hirata, J. Nishii and H. Nishiyama

Optics Express, OSA, 19 : 7673-7679 (2011).

12. Sensitive bioimaging in microfluidic channels on the plasmonic substrate: Application of an enhanced fluorescence based on the reverse coupling mode
J. Nishii, K. Tawa, X. Cui, K. Kintaka and K. Morigaki
Photo. Photo. A: Chemistry, Vol. 221, 261-267 (2011).
13. Reversible photo-control of surface wettability between hydrophilic and superhydrophobic surfaces on an asymmetric diarylethene solid surface
A. Uyama, S. Yamazoe, S. Shigematsu, M. Morimoto, S. Yokojima, H. Mayama, Y. Kojima, S. Nakamura and K. Uchida
Langmuir, Vol. 27, 6395-6400 (2011).
14. Theoretical Consideration of Wetting on a Cylindrical Pillar Defect: Pinning Energy and Penetrating Phenomena
H. Mayama and Y. Nonomura
Langmuir, Vol. 27, 3550-3560 (2011).

D. 招待講演

1. Imprint process for optical device with periodic structure
J. Nishii
Smart Nano-Micro Materials and Devices(SPIE), 2011.12.5-7, Melbourne, Australia.
2. Fractal in Material
H. Mayama
Collaborative Conference on 3D & Materials Research (3DMR 2011), 2011.6.27-7.1, Jeju, South Korea.
3. いま求められている次世代光学素子
西井 準治
大阪府立大学工学研究科マテリアル工学分野講演会、2011年4月7日、大阪府立大学
4. プラズモン回折格子
西井 準治、田和 圭子、金高 健二
ナノインプリント研究会、2012年2月23日、東京
5. Photonic functions induced by subwavelength structure
J. Nishii
Photonic functions induced by subwavelength structure, 2011 RIES-CIS Symposium, 2011.10.28-29, 台湾交通大学, 台湾.
6. 次世代光学素子の製造のためのナノインプリント技術
西井 準治
第2回 ナノインプリント技術フェア(ファインテックジャパン)、2011年4月15日、東

京ビックサイト.

7. 微細構造を用いたフォトニクス機能とその応用
西山 宏昭、西井 準治
北大・理研連携研究分野セミナー、2011年12月21日、北海道大学.

E. 外部資金の取得状況 (2011.4-2012.3)

西井準治

科研費基盤研究 (B) (代表):

「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」

科研費挑戦的萌芽研究 (代表):

「電界加速プロトン-アルカリ全置換による新規高温プロトン伝導体の創製」

共同研究 旭硝子 (株):

「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」

西山宏昭

科研費挑戦的萌芽研究 (代表):

「電界加速プロトン-アルカリ全置換による新規高温プロトン伝導体の創製」

科研費若手研究 (B) (代表):

「フェムト秒レーザーパルスの特異的なチャネル伝搬とそのリソグラフィへの応用」

研究助成 池谷科学技術振興財団:

「非線形光リソグラフィの露光分解能向上と立体的表面を有する光学材料の開発」

眞山博幸

科研費基盤研究 (C) (代表):

「マルチピラー表面におけるエネルギー障壁の理論的考察とその実験的評価」

F. 受賞関係

西井準治

光産業技術振興協会 第27回 櫻井健二郎氏記念賞 (2012.2.1)

「ガラスナノインプリント法によるサブ波長構造デバイスの開発」

遺伝子病制御研究所 分子生体防御分野

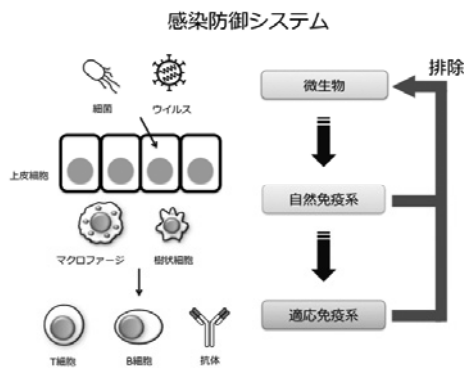
(現教員)

教授 高岡 晃教
助教 早川 清雄

(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の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。

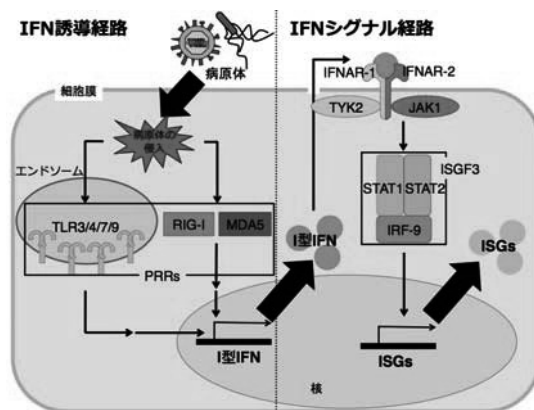
当研究室では生体の恒常性を乱す外因的あるいは内因的なストレスともいえる微生物感染やがんに着目し、これらに対する生体防御システム、とくに自然免疫系において引き起こされる細胞応答の分子レベルでの解析を行っている。近年、自然免疫システムにおける微生物認識機構の研究が急速に進展し、Toll様受容体 (Toll-like receptors; TLRs) に代表される特徴的な受容体 (pattern recognition receptors; PRRs) の存在が明らかとなってきた。PRRs は微生物由来の分子パターンを認識することで微生物の侵入を感知するのみならず、細胞内へシグナルを伝達することでサ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-1)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ルエ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. IRF3 regulates cardiac fibrosis but not hypertrophy in mice during angiotensin II-induced hypertension.
Tsushima K, Osawa T, Yanai H, Nakajima A, Takaoka A, Manabe I, Ohba Y, Imai Y, Taniguchi T, Nagai R.
FASEB J., Vol.25(5), 1531-1543, (2011).
2. Interferon- α/β and anti-fibroblast growth factor receptor 1 monoclonal antibody suppress hepatic cancer cells in vitro and in vivo.
Sasaki S, Ishida T, Toyota M, Ota A, Suzuki H, Takaoka A, Yasui H, Yamamoto H, Takagi H, Maeda M, Seito T, Tsujisaki M, Shinomura Y, Imai K.
PLoS One, Vol.6(5), e19618, (2011).
3. Tumor-associated macrophages regulate tumorigenicity and anticancer drug responses of cancer stem/initiating cells.
Jinushi M, Chiba S, Yoshiyama H, Masutomi K, Kinoshita I, Dosaka-Akita H, Yagita H, Takaoka A, Tahara H.
Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A., Vol.108(30), 12425-30, (2011).
4. ATM-mediated DNA damage signals mediate immune escape through integrin $\alpha v \beta 3$ -dependent mechanisms.
Jinushi M, Chiba S, Baghdadi M, Kinoshita I, Dosaka-Akita H, Ito K, Yoshiyama H, Yagita H, Uede T, Takaoka A.
Cancer Res., Vol.72(1), 56-65, (2011).
5. Conditioned media from lung cancer cell line A549 and PC9 inactivate pulmonary fibroblasts by regulating protein phosphorylation.
Park AM, Hayakawa S, Honda E, Mine Y, Yoshida K, Munakata H.
Arch. Biochem. Biophys., Vol.518, 133-41, (2012).

B. 総説・解説・その他

1. 第3章第3節第2項 IRFファミリー
高岡晃教、亀山武志、亀岡章一郎
疾患モデルの作製と利用-免疫疾患, 405-441, (2011).
2. 自然免疫系におけるDNAセンサーとインフラマソーム
高岡晃教、鈴木絵里加、浦山優輔、木口舞美
生体の化学, Vol.62, 188-201, (2011).
3. RIG-Iシグナルの正の制御因子"ZAPS"
太宰昌佳、高岡晃教
感染・炎症・免疫, Vol.41, 234-238, (2011).
4. パターン認識受容体—Pattern recognition receptors—
高岡晃教、中村亨、林隆也
Jpn. J. Clin. Immunol., Vol.34, 329-345, (2011).

5. 自然免疫系における核酸認識機構-核酸センサーRIG-Iと制御因子ZAPS
高岡 晃教, 山田 大翔, 林 真寛
生物の科学 遺伝, Vol.65, 80-91, (2011).
6. 細胞質RNAセンサーRIG-Iの活性化制御因子
亀山武志、中村亨、高岡晃教
臨床免疫・アレルギー科, Vol.57, 216-226, (2012).

D. 招待講演

1. ZAPS AS A BOOSTER OF INNATE IMMUNE SIGNALING FOR ANTIVIRAL DEFENSE AGAINST INFLUENZA VIRUS INFECTION
Akinori Takaoka
4th INTERNATIONAL CONFERENCE ON DRUG DISCOVERY & THERAPY, 2012.2.12-15, Dubai.
2. ZAPS functions as an antiviral regulator in innate immunity
Akinori Takaoka
Istanbul International Immunology Forum, 2012.3.1-2, Istanbul.

E 外部資金の取得状況 (2011.4-2012.3)

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) :

「ウイルス感染におけるDNAを介する自然免疫応答の解明」

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」

基盤研究(C) (分担) (代表: 亀山 武志) :

「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」

公益財団法人 秋山記念生命科学振興財団

「自然免疫機構を活性化するDNAの探索とその機能解析」

F. 受賞関係

高岡 晃教

医学研究奨励賞 日本医師会 (2011. 11. 1)

「自然免疫系におけるウイルス認識機構に着目した新たな感染防御へのアプローチ」

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

助 教 加 藤 洋 人 (平成23年8月着任)

(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てい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. Loss of Scribble causes cell competition in mammalian cells.
Norman, M., Wisniewska, K. A., Lawrenson, K., Garcia-Miranda G., Tada M., Kajita M., Mano, H., Ishikawa, S., Ikegawa, M., Shimada, T., and Fujita, Y.
J. Cell Sci., 125(1): 59-66 (2012).
2. A positive role of cadherin in Wnt/ β -catenin signalling during epithelial-mesenchymal transition.
Howard, S., Deroo, T., Fujita, Y., and Itasaki, N.
PLoS ONE, 6, e23899 (2011).

B. 総説・解説・その他

1. Interactions between normal and transformed epithelial cells: their contributions to tumorigenesis.
Hogan, C., Kajita, M., Lawrenson, K., and Fujita, Y.
Int. J. Biochem. Cell Biol., 43: 496-503 (2011).
2. Interface between normal and transformed epithelial cells —A road to a novel type of cancer prevention and treatment.
Fujita, Y.
Cancer Sci., 102(10); 1749-1755 (2011).

D. 招待講演

1. The interface between normal and transformed epithelial cells
Yasuyuki Fujita
The 7th Asia Pacific IAP Congress (Symposium), 2011.5.20-24, Taipei.
2. The interface between normal and transformed epithelial cells
Yasuyuki Fujita
Gordon Research Conference (Symposium), 2011.6.19, Mount Snow Resort.
3. Interactions between normal and transformed epithelial cells in mammals-A novel approach for cancer prevention, detection and treatment
Yasuyuki Fujita
第63回細胞生物学会 (シンポジウム), 2011.6.27-29, 北海道大学 札幌.
4. 正常上皮細胞と変異細胞の相互作用-新規癌治療法の開発を目指して-
藤田 恭之
第20回日本 Cell Death 学会学術集会 (シンポジウム), 2011.7.29-30, 東京大学 東京.
5. Interface between normal and transformed epithelial cells
Yasuyuki Fujita
第70回日本癌学会学術総会 (シンポジウム), 2011.10.3-5, 名古屋国際会議場, 名古屋.

6. Interface between normal and Src-transformed epithelial cells in mammalian cell culture systems
Yasuyuki Fujita
第34回日本分子生物学会年会 (シンポジウム), 2011.12.7-10, パシフィコ横浜 横浜.

E. 外部資金の取得状況 (2011.4-2012.3)

梶田 美穂子

研究活動スタート支援 (代表) :

「変異細胞と正常上皮細胞の境界で起こる現象の解明」

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

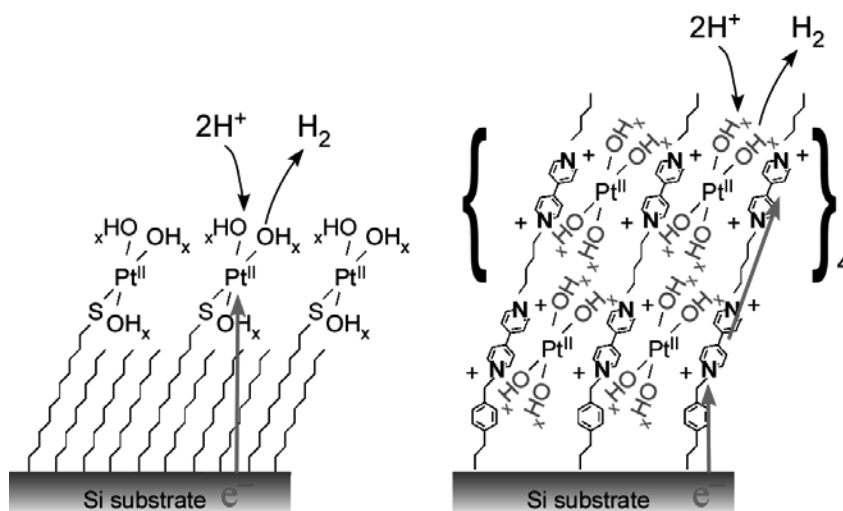
客員准教授 野口 秀典

(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にあります。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、シリコン半導体電極上に形成した有機単分子層に白金錯体分子を化学的または静電的相互作用を利用して固定することによって、光電気化学的水素発生反応が大幅に加速され、固定した白金錯体が分子性触媒として機能していることを見出しました。



固定白金錯体分子による電気化学的水素発生反応機構のモデル図

A. 原著論文

1. Metal-dependent and Redox-selective Coordination Behaviors of Metalloligand $[\text{Mo}^{\text{V}}(1,2\text{-benzenedithiolato})_3]$ -with $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Ag}^{\text{I}}$ ions
T. Matsumoto, H-C. Chang, A. Kobayashi, K. Uosaki, and M. Kato
Inorg. Chem., Vol. 50(7), 2859-2869 (2011).
2. Surface-enhanced Raman scattering at well-defined single crystalline faces of platinum-group metals induced by gap-mode plasmon excitation
K. Ikeda, J. Sato, and K. Uosaki
J. Photo. Chem. Photo. Bio. A, Vol. 221(2-3), 175-180 (2011).
3. Crystal Face Dependent Chemical Effects in Surface-Enhanced Raman Scattering at Atomically Defined Gold Facets
K. Ikeda, S. Suzuki, and K. Uosaki
Nano Letters, Vol. 11(4), 1716-1722 (2011).
4. Formation of continuous platinum layer on top of an organic monolayer by electrochemical deposition followed by electroless deposition
D. Qu, and K. Uosaki
J. Electroanal. Chem., Vol. 662(1), 80-86 (2011).
5. Construction of Multilayer Assembly of bare and Pd Modified Gold Nanoclusters and their Electrocatalytic Properties for Oxygen Reduction
M. Harada, H. Noguchi, N. Zanetakis, S. Takakusagi, W. Song, and K. Uosaki
Sci. Tech. Adv. Mat., Vol. 12, 044606(10pp) (2011).
6. In Situ Electrochemical, Electrochemical Quartz Crystal Microbalance, Scanning Tunneling Microscopy, and Surface X-ray Scattering Studies on Ag/AgCl Reaction at the Underpotentially Deposited Ag Bilayer on the Au(111) Electrode Surface
K. Uosaki, J. Morita, T. Katsuzaki, S. Takakusagi, K. Tamura, M. Takahashi, J. Mizuki, and T. Kondo,
J. Phys. Chem. C, Vol. 115(25), 12471-12482 (2011).
7. Formation Process and Solvent-Dependent Structure of a Polyproline Self-Assembled Monolayer on a Gold Surface
Y. Han, H. Noguchi, K. Sakaguchi, and K. Uosaki
Langmuir, Vol. 27(19), 11951-11957 (2011).
8. Plasmonic Enhancement of Photoinduced Uphill Electron Transfer in a Molecular Monolayer System
K. Ikeda, K. Takahashi, T. Masuda, and K. Uosaki
Angew. Chem. Int. Ed., Vol. 50(6), 1280-1284 (2011).
9. Activity of oxygen reduction reaction on small amount of amorphous $\text{CeO}(\text{x})$ promoted Pt cathode for fuel cell application
K. Fugane, T. Mori, D-R. Ou, A. Suzuki, H. Yoshikawa, T. Masuda, K. Uosaki, Y. Yamashita, S.

- Ueda, K. Kobayashi, N. Okazaki, I. Matolinova, and V. Matolin
Electrochim. Acta, Vol. 56(11), 3874-3883 (2011).
10. A butadiyne-linked diruthenium molecular wire self-assembled on a gold electrode surface
L-Y. Zhang, H-X. Zhang, S. Ye, H-M. Wen, Z-N. Chen, M. Osawa, K. Uosaki, and Y. Sasaki
Chem. Commun., Vol. 47, 923-925 (2011).
 11. The Structure of Water in the Vicinity of an Amphoteric Polymer Brush As Examined by Sum Frequency Generation Method
T. Kondo, M-G. Ide, H. Kitano, K. Ohno, H. Noguchi, and K. Uosaki
Colloids Surf. B: Biointerfaces., Vol. 91(1), 215-218 (2012).
 12. Molecular Catalysts Confined on and Within Molecular Layers Formed on a Si(111) Surface with Direct Si-C Bonds
T. Masuda, H. Fukumitsu, S. Takakusagi, W-J. Chun, T. Kondo, K. Asakura, and K. Uosaki
Adv. Mater., Vol. 24(2), 268-272 (2012).
 13. Photoelectrochemical Reduction of Carbon Dioxide at Si(111) Electrode Modified by Viologen Molecular Layer with Metal Complex
Y. Sun, T. Masuda, and K. Uosaki
Chem. Lett., Vol. 41(3), 328-330 (2012).
 14. 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).
 15. Role of Cerium Oxide in the Enhancement of Activity for the Oxygen,Reduction Reaction at Pt –CeOx 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.i Yoshikawa, K. Kobayashi, T. Mori, and Kohei Uosaki
J. Phys. Chem. C, Vol. 116(18), 10098-10102 (2012).

B. 総説・解説・その他

1. 和周波発生分光法・赤外分光法－表面振動分光法による生体界面の構造・機能評価－
野口秀典、魚崎浩平
オレオサイエンス, Vol. 11(6), 197-203 (2011).
2. 燃料電池への期待と課題
魚崎浩平
表面科学, Vol. 32(11), 681 (2011).
3. Optical Antenna for Photofunctional Molecular Systems
K. Ikead, K. Uosaki
Chemistry-A European Journal, Vol. 18(6), 1564-1570 (2012).

D. 招待講演

1. Preparation of atomically and molecularly controlled electrocatalyst
K. Uosaki
43rd IUPAC World Chemistry Congress, 2011.7.30-8.7, Sun Juan, Puerto Rico.
2. 界面振動分光法によるソフトマテリアル表面の構造と機能のその場追跡
野口秀典、魚崎浩平
日本分析化学会第60年会, 2011.9.14-16, 名古屋.
3. Photocurrent Enhancement by Confined Molecular Catalyst and Nanoparticle
K. Uosaki
The 18th China-Japan Bilateral Symposium on Intelligent Electrophotonic Materials and Molecular Electronics (SIEMME'18), 2011.9.16-18, Tianjin, China.
4. 和周波発生分光法によるソフトナノ界面の分子構造評価
魚崎浩平
ワークショップ 「ソフト界面のダイナミックス」, 2011.11.4, 富山.
5. 固液界面構造の高分解能その場計測 –高効率エネルギー変換の基盤として
魚崎浩平
高分子同友会 関西勉強会, 2011.11.11, 大阪
6. In situ, Real Time Monitoring of Electrocatalytic Reactions
K. Uosaki
Electrocatalysis, Present and Future, 2011.11.14-17, Alicante, Spain.
7. Interfacial Arrangements with Atomic/Molecular Resolution for Highly Efficient Photoelectrochemical Energy Conversion
K. Uosaki and K. Ikeda
TNT 2011, 2011.11.21-25, Tenerife, Spain
8. 原子・分子レベルでの固液界面構造のその場追跡と電極表面反応機構
魚崎浩平
みちのく電気化学 セミナー&セミコンファレンス, 2011.12.5, 秋保温泉

E. 外部資金の取得状況 (2011.4–2012.3)

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」

文部科学省・委託事業「元素戦略プロジェクト」(代表) : (分担者 : 村越敬、加藤昌子、武次徹也)

「貴金属フリー・ナノハイブリッド触媒の創製」

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）：

「表面力測定によるナノ界面技術の基盤構築」

野口秀典

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」

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」

物質・材料研究機構 超伝導材料化学研究室

(現教員)

客員教授 室町 英治
客員准教授 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を開発することを目標に、酸化物を主な対象として、無機化合物の超伝導性、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、物性評価などの実験・特性解析に力点を置いて研究を進めています。

日本で発見された鉄系超伝導体は超伝導転移温度が比較的高いなど優れた特徴を有しています。さらに、ウィスカー状の結晶を育成することができれば、超伝導技術の新展望を開くことができます。このため、我々はウィスカー結晶の育成方法の調査・研究を進めてきました。その結果、H23年度にようやく所望の鉄系超伝導体のウィスカー結晶の育成に世界で初めて成功しました。この鉄系超伝導体のウィスカー結晶は、絶対温度 33 K (-240 °C) で超伝導状態に転移し(図1)、結晶の形状が棒針状で直径と長さの比(アスペクト比)が200程度以上あり、さらに直径が1マイクロメートル程度以下とかなり小さいため、超伝導ナノワイヤーと考えることができます。

すでに研究が進んでいる銅酸化物超伝導体でも、超伝導転移温度が同等程度以上のウィスカー結晶が育成されていますが、セラミックス固有の脆さのため、材料としての適用用途が限られています。また、フラーレンの超伝導ウィスカーも製造されていますが、アスペクト比が10程度以下と小さいため、適用範囲は限定的です。しかしながら、この新規に合成された超伝導ナノワイヤーは、鉄系超伝導体の固有の特徴を反映して、セラミックスよりも合金にその性質が近く、強靱であり(図2)、さらにアスペクト比も大きいため、適用可能な用途を拡大できると考えています。

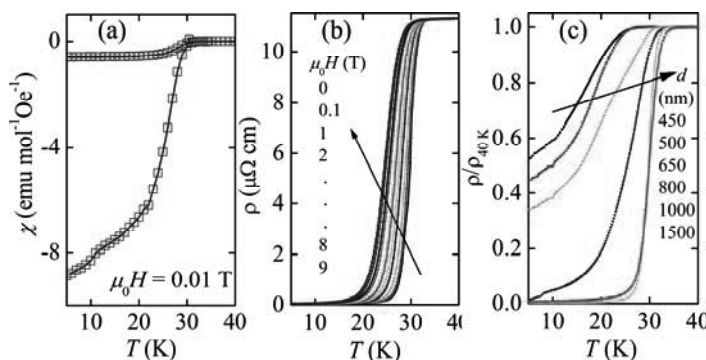


図1. 高温超伝導ナノワイヤーの超電動転移の様子。図中のdは結晶幅を示す。

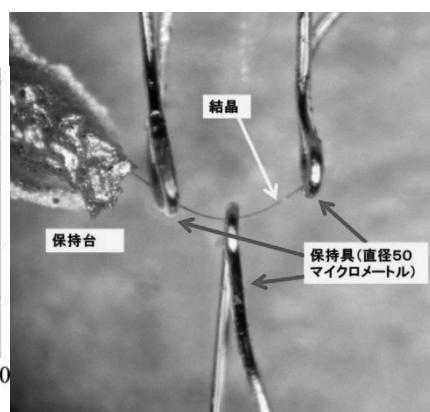


図2. 高温超伝導ナノワイヤーに応力を加えた様子。

A. 原著論文

1. Impurity effects on the Fe-based superconductor $A(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)_2\text{As}_2$ ($A = \text{Ba}$ 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).
2. Crystal Structural, Magnetic, and Transport Properties of Layered Cobalt Oxyfluorides, $\text{Sr}_2\text{CoO}_{3+x}\text{F}_{1-x}$ ($0 \leq x \leq 0.15$)
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).
3. Growth of Single-Crystal $\text{Ca}_{10}(\text{Pt}_4\text{As}_8)(\text{Fe}_{1.8}\text{Pt}_{0.2}\text{As}_2)_5$ Nanowhiskers 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).
4. Crystal structure of CaRhO_3 polymorph: High-pressure intermediate phase between perovskite and post-perovskite
Y. Shirako, H. Kojitani, A. R. Oganov, K. Fujino, H. Miura, D. Mori, Y. Inaguma, K. Yamaura, and M. Akaogi
American Mineralogist, 97, 159-163 (2012).
5. Topotactic Synthesis and Crystal Structure of a Highly Fluorinated Ruddlesden-Popper-Type Iron Oxide, $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{5+x}\text{F}_{2-x}$ (x approximate to 0.44)
Y. Tsujimoto, K. Yamaura, N. Hayashi, K. Kodama, N. Igawa, Y. Matsushita, Y. Katsuya, Y. Shirako, M. Akaogi, and E. Takayama-Muromachi
Chemistry of Materials, 23, 3652-3658 (2012).
6. Synthesis of Nanostructured Reduced Titanium Oxide: Crystal Structure Transformation Maintaining Nanomorphology
S. Tominaka, Y. Tsujimoto, Y. Matsushita, and K. Yamaura

Angewandte Chemie-International Edition, 50, 7418-7421 (2011).

7. Structure and Magnetic Properties of $\text{BiFe}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_3$ Perovskite Prepared at Ambient and High Pressure
A. A. Belik, A. M. Abakumov, A. A. Tsirlin, J. Hadermann, J. Kim, G. Van Tendeloo, and E. Takayama-Muromachi
Chemistry of Materials, 23, 4505-4514 (2011).
8. Structural Evolution of the BiFeO_3 - LaFeO_3 System
D. A. Rusakov, A. M. Abakumov, K. Yamaura, A. A. Belik, G. Van Tendeloo, and E. Takayama-Muromachi
Chemistry of Materials, 23, 285-292 (2011).
9. Low-Temperature Vacuum Reduction of BiMnO_3
A. A. Belik, Y. Matsushita, M. Tanaka, and E. Takayama-Muromachi
Inorganic Chemistry, 50, 7685-7689 (2011).
10. Structural Evolution and Properties of Solid Solutions of Hexagonal InMnO_3 and InGaO_3
D. A. Rusakov, A. A. Belik, S. Kamba, M. Savinov, D. Nuzhnyy, T. Kolodiazhnyi, K. Yamaura, E. Takayama-Muromachi, F. Borodavka, and J. Kroupa
Inorganic Chemistry, 50, 3559-3566 (2011).
11. Perovskite, LiNbO_3 , Corundum, and Hexagonal Polymorphs of $(\text{In}_{1-x}\text{M}_x)\text{MO}_3$
A. A. Belik, T. Furubayashi, H. Yusa, and E. Takayama-Muromachi
Journal of the American Chemical Society, 133, 9405-9412 (2011).
12. Novel $S=3/2$ Triangular Antiferromagnet Ag_2CrO_2 with Metallic Conductivity
H. Yoshida, E. Takayama-Muromachi, and M. Isobe
Journal of the Physical Society of Japan, 80, 123703 (2011).
13. Non-magnetic impurity effect on the optimally carrier doped superconductor $\text{BaFe}_{1.87}\text{Co}_{0.13}\text{As}_2$ prepared at ambient pressure
J. J. Li, Y. F. Guo, S. B. Zhang, S. Yu, Y. Tsujimoto, K. Yamaura, and E. Takayama-Muromachi

- Physica C-Superconductivity and Its Applications*, 471, 213-215 (2011).
14. Thermal evolution of the crystal structure of the correlated 4d post-perovskite CaRhO_3
X. X. Wang, Y. F. Guo, Y. Shirako, M. Akaogi, K. Yamaura, and E. Takayama-Muromachi
Physica C-Superconductivity and Its Applications, 471, 763-765 (2011).
 15. Superconductivity of the platinum doped 122 iron arsenide $\text{SrFe}_{2-x}\text{Pt}_x\text{As}_2$
S. B. Zhang, Y. F. Guo, J. J. Li, X. X. Wang, K. Yamaura, and E. Takayama-Muromachi
Physica C-Superconductivity and Its Applications, 471, 600-602 (2011).
 16. Crystal structure and magnetic properties of 6H-SrMnO_3
A. A. Belik, Y. Matsushita, Y. Katsuya, M. Tanaka, T. Kolodiaznyi, M. Isobe, and E. Takayama-Muromachi
Physical Review B, 84, 094438 (2011).
 17. Nonmagnetic pair-breaking effect in $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{AsO}_{0.85}$ studied by As-75 and La-139 NMR and NQR
S. Kitagawa, Y. Nakai, T. Iye, K. Ishida, Y. F. Guo, Y. G. Shi, K. Yamaura, and E. Takayama-Muromachi
Physical Review B, 83, 180501 (2011).
 18. Antipolar phase in multiferroic BiFeO_3 at high pressure
D. P. Kozlenko, A. A. Belik, A. V. Belushkin, E. V. Lukin, W. G. Marshall, B. N. Savenko, and E. Takayama-Muromachi
Physical Review B, 84, 094108 (2011).
 19. Linear decrease of critical temperature with increasing Zn substitution in the iron-based superconductor $\text{BaFe}_{1.89-2x}\text{Zn}_{2x}\text{Co}_{0.11}\text{As}_2$
J. Li, Y. F. Guo, S. B. Zhang, S. Yu, Y. Tsujimoto, H. Kontani, K. Yamaura, and E. Takayama-Muromachi
Physical Review B, 84, 020513 (2011).
 20. Ba_2IrO_4 : A spin-orbit Mott insulating quasi-two-dimensional antiferromagnet

- H. Okabe, M. Isobe, E. Takayama-Muromachi, A. Koda, S. Takeshita, M. Hiraishi, M. Miyazaki, R. Kadono, Y. Miyake, and J. Akimitsu
Physical Review B, 83, 155118 (2011).
21. Pressure-induced metal-insulator transition in the spin-orbit Mott insulator Ba_2IrO_4
H. Okabe, N. Takeshita, M. Isobe, E. Takayama-Muromachi, T. Muranaka, and J. Akimitsu
Physical Review B, 84, 115127 (2011).
22. Integer spin-chain antiferromagnetism of the 4d oxide CaRuO_3 with post-perovskite structure
Y. Shirako, H. Satsukawa, X. X. Wang, J. J. Li, Y. F. Guo, M. Arai, K. Yamaura, M. Yoshida, H. Kojitani, T. Katsumata, Y. Inaguma, K. Hiraki, T. Takahashi, and M. Akaogi
Physical Review B, 83, 174411 (2011).
23. Coexistence of Light and Heavy Carriers Associated with Superconductivity and Antiferromagnetism in $\text{CeNi}_{0.8}\text{Bi}_2$ with a Bi Square Net
H. Mizoguchi, S. Matsuishi, M. Hirano, M. Tachibana, E. Takayama-Muromachi, H. Kawaji, and H. Hosono
Physical Review Letters, 106, 057002 (2011).

D. 招待講演

1. High-pressure synthesis of functional ceramics
E. Takayama-Muromachi
15th US-Japan Seminar on Dielectric and Piezoelectric Ceramics, Castle Park Hotel (Shiroyama Kanko Hotel), Kagoshima, Japan, November 6-9, 2011.
2. High-pressure synthesis and physical properties of the 5d transition metal oxide BaOsO_3
K. Yamaura
Seminar, Inst. Phys., Chim. Acad. Sci., Feb. 20, 2012.
3. Impurity effects on the Fe-based superconductor $A(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)_2\text{As}_2$ ($A = \text{Ba}$ and Sr)
K. Yamaura
International Conference and Workshop on Nanostructured Ceramics University of Delhi, New Delhi, India, March 13-16, 2012.
4. 高圧合成法による新材料シーズの探索:ペロブスカイト型関連酸化物,
山浦一成
GRC研究推進プロジェクト・キックオフシンポジウム「高圧下における材料合成」, 愛媛大学、松山、10月14-15日, 2011.

5. High-pressure synthesis and magnetic properties of new composite perovskite oxides and related compounds
K. Yamaura
Seminar, The Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing, China, August 19, 2011.
6. Continuous metal-insulator transition at 410 K of the 5d oxide NaOsO₃
K. Yamaura
26th International Conference on Low Temperature Physics (LT26) Beijing International Convention Center Aug 10-17, 2011.
7. High-pressure synthesis and magnetic properties of the novel post-perovskite oxide CaRuO₃ and related compounds
K. Yamaura
The 18th American Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ACCGE-18), Hyatt regency, Monterey, California, USA, July 31 - August 5, 2011.
8. High-pressure synthesis of new composite oxides related to perovskite structure: primary properties and possible applications
K. Yamaura
International Discussion Meeting on Thermoelectrics and Related Functional Materials, School of Chemical Technology, Aalto University, June 14-17, 2011.

E. 外部資金の取得状況 (2010.4-2011.3)

室町英治

戦略的創造研究推進事業 (高温超伝導) (代表) :

「鉄ニクタイト系における新規超伝導体の探索と線材化に関する研究」

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) (サブグループリーダー) :

「超高压を利用した新超電導物資探索」

山浦一成

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」

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」

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) (室町サブグループ分担者) :

「超高压を利用した新超電導物資探索」

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帯に励起し、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、我々は光触媒の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効率よく生成することができる光触媒の探索・作製を試みている。

また、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、ナノワイアー、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2)。

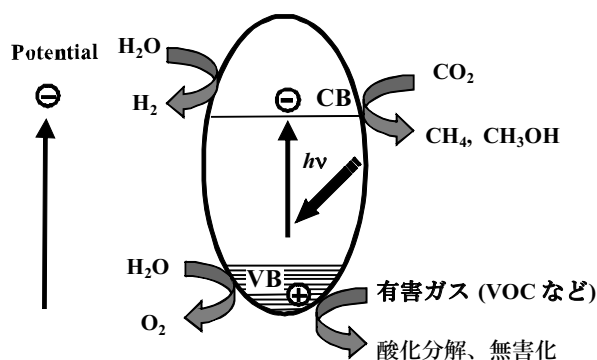


図1 光触媒反応機構のモデル図

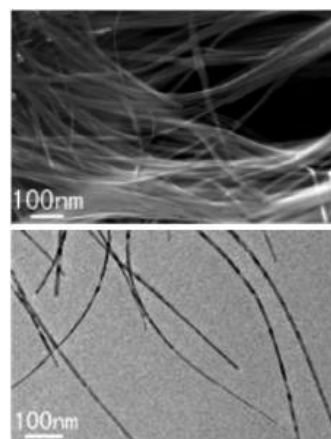


図2 タングステン酸化物光触媒 Nanowireの顕微鏡像

A. 原著論文

1. Enhanced Incident Photon-to-Electron Conversion Efficiency of Tungsten Trioxide Photoanodes Based on 3D-Photonic Crystal Design
X.Q. Chen, J.H. Ye, S.X. Ouyang, T. Kako, Z.S. Li, Z.G. Zou
ACS Nano, Vol.5, 4310-4318 (2011).
2. Beta-AgAl_{1-x}Ga_xO₂ Solid-Solution Photocatalysts: Continuous Modulation of Electronic Structure toward High-Performance Visible-Light Photoactivity
S.X. Ouyang, J.H. Ye
J. Am. Chem. Soc., Vol.133, 7757-7763 (2011).
3. Facet Effect of Single-Crystalline Ag₃PO₄ Sub-Microcrystals on Photocatalytic Properties
Y. Bi, S.X. Ouyang, N. Umezawa, J.Y. Cao, J.H. Ye
J. Am. Chem. Soc., Vol. 133, 6490-6492 (2011).
4. Non-covalent Doping of Graphitic Carbon Nitride Polymer with Graphene: Controlled Electronic Structure and Enhanced Optoelectronic Conversion
Y.J. Zhang, T. Mori, L. Niu, J.H. Ye
Energ. Environ. Sci., Vol.4, 4517-4521 (2011).
5. Fullerene Nanowhiskers at Liquid-Liquid Interface: A Facile Template for Metal Oxide (TiO₂, CeO₂) Nanofibers and Their Photocatalytic Activity
M. Sathish, K. Miyazawa, J.H. Ye
Mater. Chem. Phys., Vol.130, 211-217 (2011).
6. Self-doped SrTiO_{3- δ} Photocatalyst with Enhanced Activity for Artificial Photosynthesis under Visible Light
K. Xie, N. Umezawa, N. Zhang, P. Reunchan, Y.J. Zhang, J.H. Ye
Energ. Environ. Sci., Vol.4, 4211-4219 (2011).
7. Adsorption and Photodegradation Properties of Anionic Dyes by Layered Double Hydroxides
K. Morimoto, K. Tamura, N. Iyi, J.H. Ye, H. Yamada
J. Phys. Chem. Solids, Vol.72, 1037-1045 (2011).
8. Simple Room-Temperature Mineralization Method to SrWO₄ Micro/Nanostructures and Their Photocatalytic Properties
D. Chen, Z. Liu, S.X. Ouyang, J.H. Ye
J. Phys. Chem.C, Vol. 115, 15778-15784 (2011).
9. Nanoarchitectonics of a Au Nanoprism array on WO₃ Film for Synergistic Optoelectronic Response
X.Q. Chen, P. Li, H. Tong, T. Kako, J.H. Ye
Sci. Technol. Adv. Mater., Vol.12, Art No. 044604 (2011).

10. General Synthesis of Hybrid TiO₂ Mesoporous "French Fries" Toward Improved Photocatalytic Conversion of CO₂ into Hydrocarbon Fuel: A Case of TiO₂/ZnO
G.C. Xi, S.X. Ouyang, J.H. Ye
Chem. Euro. J., Vol.17, 9057-9061 (2011).

11. Hydrothermal Synthesis of Na_{0.5}La_{0.5}TiO₃-LaCrO₃ Solid-Solution Single-Crystal Nanocubes for Visible-Light-Driven Photocatalytic H₂ Evolution
J.W. Shi, J.H. Ye, Z.H. Zhou, M.T. Li, L.J. Guo
Chem. Euro. J., Vol.17, 7858-7867 (2011).

12. Hydrogen Production Using Zinc-Doped Carbon Nitride Catalyst Irradiated with Visible Light
B. Yue, Q.Y. Li, H. Iwai, T. Kako, J.H. Ye
Sci. Technol. Adv. Mater., Vol.12, Art No. 034401 (2011).

13. Electronic Coupling Assembly of Semiconductor Nanocrystals: Self-Narrowed Band Gap to Promise Solar Energy Utilization
H. Tong, N. Umezawa, J.H. Ye, T. Ohno
Eng. Environ. Sci., Vol.4, 1684-1689 (2011).

14. Photoreduction of Carbon Dioxide over NaNbO₃ Nanostructured Photocatalysts
H.F. Shi, T.Z. Wang, J. Chen, C. Zhu, J.H. Ye, Z.G. Zou
Catal. Lett., Vol.141, 525-530 (2011).

15. Fe₃O₄/WO₃ Hierarchical Core-Shell Structure: High-Performance and Recyclable Visible-Light Photocatalysis
G.C. Xi, B. Yue, J.Y. Cao, J.H. Ye
Chem. Euro. J., Vol.17 (2011) 5145-5154 (2011).

16. Facile Ion-exchanged Synthesis of Sn²⁺ Incorporated Potassium Titanate Nanoribbons and Their Visible-light-responded Photocatalytic Activity
Q.Y. Li, T. Kako, J.H. Ye
Inter. J. Hydrogen Energ., Vol.36, 4716-4723 (2011).

17. Single-Crystal Nanosheet-Based Hierarchical AgSbO₃ with Exposed {001} Facets: Topotactic Synthesis and Enhanced Photocatalytic Activity
J.W. Shi, J.H. Ye, Q.Y. Li, Z.H. Zhou, H. Tong, G.C. Xi, L.J. Guo
Chem. Euro. J., Vol. 18, 3157-3162 (2012).

18. Hybridization of Sugar Alcohols into Brucite Interlayers via a Melt Intercalation Process
K. Morimoto, K. Tamura, T. Hatta, S. Nemoto, T. Echigo, J.H. Ye, H. Yamada
J. Colloid Interf. Sci., Vol. 368, 578-583 (2012).

19. Size-Dependent Mie's Scattering Effect on TiO₂ Spheres for the Superior Photoactivity of H₂ Evolution
H. Xu, X.Q. Chen, S.X. Ouyang, T. Kako, J.H. Ye
J. Phys. Chem. C, Vol. 116, 3833-3839 (2012).

20. Polymeric Carbon Nitrides: Semiconducting Properties and Emerging Applications in Photocatalysis and Photoelectrochemical Energy Conversion
Y.J.Zhang, T. Mori, J.H. Ye
Sci. Adv. Mater., Vol.1.4, 282-291 (2012).

21. N-Doped Titania-Based Nanofiber Thin Films Synthesized via a Hydrothermal Route and Their Photo-induced Properties under Visible Light
M. Grandcolas, J.H.Ye
J. Ceram. Process Res., Vol.13, 65-70 (2012).

22. Surface-Alkalinization-Induced Enhancement of Photocatalytic H₂ Evolution over SrTiO₃-Based Photocatalysts
S.X. Ouyang, H. Tong, N. Umezawa, J.Y. Cao, P. Li, Y.P. Bi, Y.J. Zhang, J.H. Ye
J. Am. Chem. Soc., Vol.134, 1974-1977 (2012).

23. Nano-Photocatalytic Materials: Possibilities and Challenges
H. Tong, S.X. Ouyang, Y.P. Bi, N. Umezawa, M. Oshikiri, J.H. Ye,
Adv. Mater., Vol.1.24, 229-251 (2012).

24. Phase-Controlled Synthesis of 3D Flower-like Ni(OH)₂ Architectures and Their Applications in Water Treatment
S.H. Ran Y.G. Zhu, H.T. Huang, B. Liang, J. Xu, B. Liu, J. Zhang, Z. Xie, Z.R. Wang, J.H. Ye, D. Chen, G.Z. Shen
Crystengcomm, Vol.14, 3063-3068 (2012).

25. Visible-Light-Driven Photocatalytic and Photoelectrochemical Properties of Porous SnS_x (x=1,2) Architectures
J.F. Chao, Z. Xie, X.B. Duan, Y. Dong, Z.R. Wang, J. Xu, B. Liang, B. Shan, J.H. Ye, D. Chen, G.Z. Shen
Crystengcomm, Vol.14, 3163-3168 (2012).

26. Role of Complex Defects in Photocatalytic Activities of Nitrogen-doped Anatase TiO₂
N. Umezawa, J.H. Ye
Phys. Chem. Chem. Phys., Vol.14, 5924-5934 (2012).

27. Wet Chemical Synthesis of Nitrogen-doped Graphene towards Oxygen Reduction Electrocatalysts without High-temperature Pyrolysis
Y.J. Zhang, K. Fugane, T. Mori, L. Niu, J.H. Ye
J. Mater. Chem., Vol.1.22, 6575-6580 (2012).

28. Ultrathin $W_{18}O_{49}$ Nanowires with Diameters below 1 nm: Synthesis, Near-Infrared Absorption, Photoluminescence, and Photochemical Reduction of Carbon Dioxide
G.C. Xi, S.X. Ouyang, P. Li, J.H. Ye, Q. Ma, N. Su, H. Bai, C. Wang
Angew. Chem. Int. Edit., Vol.51, 2395-2399 (2012).
29. Photocatalytic and Photoelectric Properties of Cubic Ag_3PO_4 Sub-microcrystals with Sharp Corners and Edges
Y.P. Bi, H.Y. Hu, S.X. Ouyang, G.X. Lu, J.Y. Cao, J.H. Ye
Chem. Comm., Vol.48, 3748-3750 (2012).
30. Mechanism of Photocatalytic Activities in Cr-doped $SrTiO_3$ under Visible-light Irradiation: An Insight from Hybrid Density-Functional Calculations
P. Reunchan, N. Umezawa, S.X. Ouyang, J.H. Ye
Phys. Chem. Chem. Phys., Vol.14, 1876-1880 (2012).
31. Mesoporous Zinc Germanium Oxynitride for CO_2 Photoreduction under Visible Light
N. Zhang, S.X. Ouyang, T. Kako, J.H. Ye
Chem. Comm., Vol.48, 1269-1271 (2012).

B. 総説・解説・その他

1. リン酸銀：画期的な光酸化特性の謎とその可能性
葉金花, 梅澤直人, 加古哲也
応用物理, Vol. 80, 701-705 (2011).

D. 招待講演

1. Nano Photocatalytic Materials: Possibilities & challenges
Jinhua Ye
2011 Chinese Materials Research Society, 2011.05.17-20, Beijing, China.
2. Nano Photocatalysts for Solar Chemical Conversion and Environmental
Jinhua Ye, Hua Tong, Naoto Umezawa, Shuxin Ouyang, Yingpu Bi, Tetsuya Kako
Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC5), 2011.06.22-24, Yokohama.
3. Nano Photocatalysts for Solar Chemical Conversion and Environmental Remediation
Jinhua Ye, Hua Tong, Naoto Umezawa, Shuxin Ouyang, Yingpu Bi, Guangcheng Xi, Tetsuya Kako
The 9th International Meeting of Pacific Rim Ceramic societies, 2011.07.10-14. Cairns, North Queensland, Australia.
4. Ag_3PO_4 のナノ構造制御による高機能化
葉金花、畢迎普、歐陽述昕、梅澤直人
第11回光触媒研究討論会、2011.07.21, 東京.

5. Nano Photocatalysts for Solar Chemical Conversion and Environmental Remediation
Jinhua Ye
International Workshop on Advanced Materials and Energy, 2011.07.29-31, Xi'an , China.
6. Nano Photocatalysts for Solar Chemical Conversion and Environmental Remediation
Jinhua YE, Hua Tong, Naoto Umezawa, Shuxin Ouyang, Yingpu Bi, Tetsuya Kako
IUMRS-ICA 2011, 12th International conference in Asia, 2011.09.19-2011.9.22, Taipei, Taiwan.
7. Design and Assembly of Nano Photocatalytic Materials for Solar Fuel Production
Jinhua Ye, Hua Tong, Shuxin Ouyang, Naoto Umezawa
International Conference on Nanostructured Systems for Solar Fuel Production (SolarFuel12),
2012.03.25-27, Mallorca, Spain.

物質・材料研究機構 イオニクス材料化学研究室

(現教員)

客員教授 森 利之

(旧教員)

客員准教授 Ajayan Vinu (平成23年9月転出・現 The University of Queensland, Australia)

(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ます。

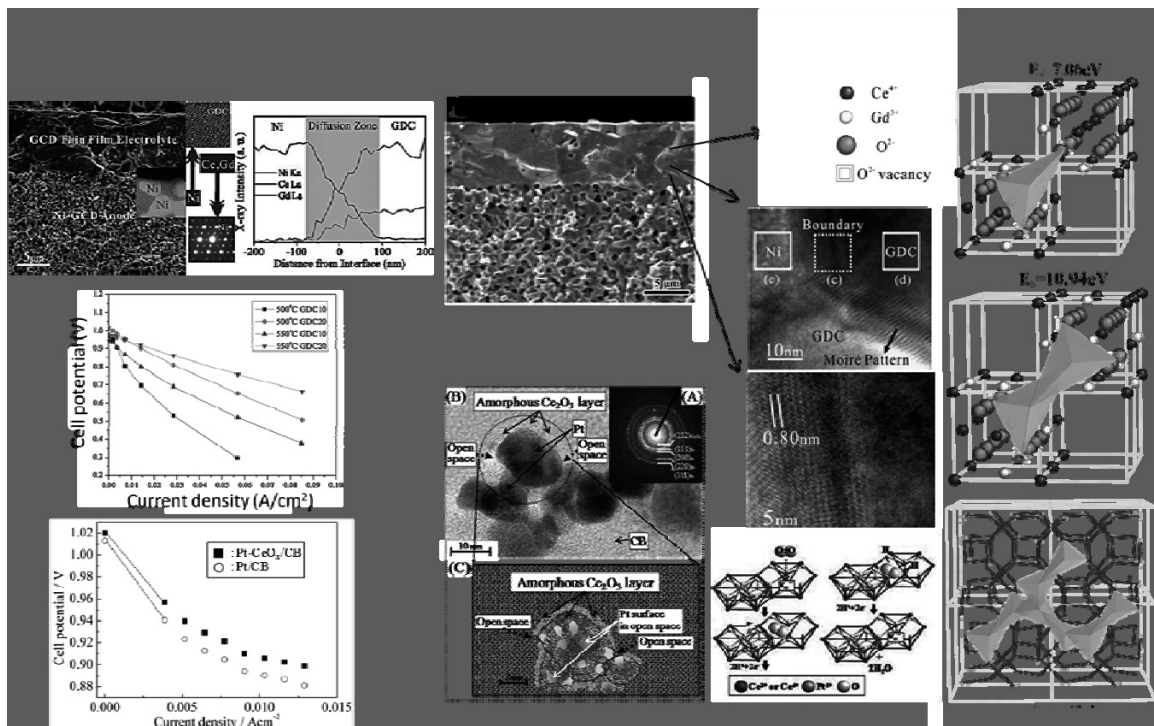


図 1. 合成、マイクロアナリシスとシミュレーションを組み合わせた高化学機能材料の創製 (燃料電池用固体電解質及び電極触媒材料)

A. 原著論文

1. Z. P. Li, T.Mori, F.Ye, D.R.Ou, J.Zou, and J.Drennan,
Structural phase transformation through defect cluster growth in Gd-doped ceria,
Physical Review B, 84, article number: 180201(R), 1-5 (2011).
2. Y.J.Zhang, T.Mori, L.Niu, and J.Ye,
Non-covalent doping of graphitic carbon nitride polymer with graphene: controlled electronic
structure and enhanced optoelectronic conversion,
Energy Environ. Sci., Vol.4(11), 4517-4521(2011).
3. Z.P.Li, T.Mori, G.Auchterlonie, J.Zou, and J.Drennan,
Two types of diffusions at the cathode/electrolyte interface in IT-SOFCs,
Journal of Solid State Chemistry, Vol.184(9), 2458–2461 (2011).
4. D.R.Ou, T.Mori, K.Fugane, H.Togasaki, F.Ye, and J.Drennan,
Stability of ceria supports in Pt-CeO_x/C catalysts,
Journal of Physical Chemistry C, Vol.115(39), 19239-19245(2011).
5. Z.P.Li, T.Mori, G.Auchterlonie, J.Zou, J.Drennan, and M.Miyayama,
The diffusions and associated interfacial layer formation between thin film electrolyte and
cermet anode in IT-SOFC,
Journal of Alloys and Compounds, Vol.509(40), 9679-9684 (2011).
6. Z.P.Li, T.Mori, G.Auchterlonie, J.Zou, and J.Drennan,
Mutual diffusion occurring at the interface between La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O₃ cathode and gd-doped
ceria electrolyte during IT-SOFC cell preparation,
ACS Applied Materials & Interfaces, Vol.3(7), 2772-2778(2011).
7. Z.P.Li, T.Mori, F.Ye, D.R.Ou, J.Zou and J.Drennan,
Ordered structures of defect clusters in gadolinium-doped ceria,
Journal of Chemical Physics, No.134, article number: 224708, 1-7(2011).
8. S.Tamil Selvan, S.S.Aldeyab, J.S.M.Zaidi, D.Arivouli, K.Ariga, T.Mori, and A.Vinu,
Preparation and characterization of highly ordered mesoporous SiC nanoparticles with rod shaped
morphology and tunable pore diameter,
Journal of Materials Chemistry, Vol.21(24), 8792-8799(2011).
9. Z.P.Li, T.Mori, G.Auchterlonie, J.Zou, and J.Drennan and M.Miyayama,
Diffusion and segregation along grain boundary at the electrolyte-anode interface in IT-SOFC,
Solid State Ionics, Vol.191(1), 55-60(2011).
10. Z.P.Li, T.Mori, G.Auchterlonie, J.Zou, and J.Drennan,
Superstructure formation and variation in Ni-GDC cermet anodes in SOFC,
Physical Chemistry Chemical Physics, Vol.13(20), 9685-9690 (2011).

11. D.R.Ou, F.Ye, and T.Mori,
Defect clustering and local ordering in rare earth co-doped ceria,
Physical Chemistry Chemical Physics, Vol.13(20), 9554-9560 (2011).
12. Z.P.Li, T.Mori, G.Auchterlonie, Y.Guo, J.Zou, J.Drennan, and M.Miyayama,
Mutual diffusion and microstructure evolution at the electrolyte- anode interface in intermedaite
temperature solid oxide fuel cell,
Journal of Physical Chemistry C, Vol.115(14), 6877-6885(2011).
13. D.R.Ou, T.Mori, H.Togasaki, M.Takahashi, F.Ye, and J.Drennan,
Microstructures and metal-support interaction of the Pt-CeO₂/C catalysts for direct methanol fuel
cell application,
Langmuir, Vol.27(7), 3859-3866(2011).
14. K.Fugane, T.Mori, D.R.Ou, A.Suzuki, H.Yoshikawa, T.Masuda, K.Uosaki, Y.Yamashita, S.Ueda,
K.Kobayashi, N.Okazaki, I.Matolinova and V.Matolin
Activity of oxygen reduction reaction on small amount of amorphous CeO_x promoted Pt cathode
for fuel cell application,
Electrochimica Acta, Vol.56(11), 3874-3883(2011).
15. Z.P.Li, T.Mori, G.Auchterlonie, J.Zou, and J.Drennan,
Direct evidence of dopant segregation in Gd-doped ceria,
Applied Physics Letters, Vol.98(9), article number 093104 (2011).
16. S.Tamil Selvan, S.S.Aldeyab, J.S.M.Zaidi, D.Arivuoli, K.Ariga, T.Mori, and A.Vinu,
Morphological control of porous SiC templated by as-synthesized form of mesoporous silica,
Journal of Nanoscience and Nanotechnology, Vol.11(8), 6823–6829(2011).
17. K.K.R.Datta, V.V.Balasubramanian, K.Ariga, T.Mori, and A.Vinu,
Highly crystalline and conductive nitrogen-doped mesoporous carbon with
graphitic walls and its electrochemical performance,
Chemistry - A European Journal, Vol.17(12), 3390-3397(2011).
18. R.Scipioni, J.P.Hill, G.J.Richards, M.Boero, T.Mori, K.Ariga, and T.Ohno,
Tautomers of extended reduced pyrazinacenes ; a desnity-functional-theory based study,
Physical Chemistry Chemical Physics, Vol.13(6), 2145-2150(2011).
19. Z.P.Li, T.Mori, F.Ye, D.R.Ou, J.Zou, and J.Drennan,
Dislocation associated incubational domain formation in lightly gadolinium-doped ceria,
Microscopy and Microanalysis, Vol.17(1), 49-53(2011).

B. 総説・解説・その他

1. A.Vinu, S.B.Halligud, T.Mori, and K.Ariga,
Mesoporous materials with functional elements,
Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, Vol.16, 167–199(2011).
2. G.Richards, J.Hill, T.Mori, and K.Ariga
Putting the ‘N’ in ACENE: Pyrazinacenes and their structural relatives,
Organic & Biomolecular Chemistry, Vol.9, 5005-5017(2011).

D. 招待講演

1. Research activities of fuel cell materials projects of ICNSEE and NIMS,
Mori T,
EMPA-NIMS-KIT-MPIMF on Materials Science for Energy Technologies, EMPA, 2011/01/12-
2011/01/13, Germany
2. Design of nano-structure and nano-interface of fuel cell materials,
Mori T,
International workshop on advanced functional nanomaterials, ANNA University,
2011/02/21-2011/02/24, Inida
3. 燃料電池の現状・問題と将来の夢,
森 利之,
第27回セメント用耐火物研究会 特別講演, 耐火物技術協会, 2011/05/18-2011/05/18, 東京
4. 燃料電池用セリア系材料に関する研究,
森 利之,
第2回つくばイノベーションフォーラム, つくばイノベーションアリーナ主催,
2011/11/18-2011/11/19, つくば

E. 外部資金の取得状況 (2011.4-2012.3)

森 利之

文部科学省 ナノテクノロジーを活用した環境技術開発プログラム (分担) (代表: 潮田資勝、大野隆史):

「ナノ環境拠点内燃料電池研究」

基盤研究B (代表):

「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」

学振 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 (分担) (代表: 魚崎浩平):

H23 年度 グローバル COE ～触媒が先導する物質科学イノベーション～

Catalysis as the Basis for Innovation in Materials Science

平成 19 年度にスタートした本 GCOE プログラム（拠点リーダー、宮浦憲夫 工学研究院特任教授）は、大きな成果をあげて平成 24 年 3 月で終了した。理学研究院化学部門および総合化学院の理学関連部門では、GCOE プログラムの推進にあたって、GCOE 理学研究院として、平成 22 年度以降も、NIMS に拠点を移した魚崎浩平 理学研究院客員教授を引き続きリーダーとし、基礎化学的な立場からきわめて重要な役割を演じてきた。GCOE プログラムの活動の主な項目を以下に掲げる。

- (1) 平成 22 年度に発足した総合化学院は、化学の諸領域を対象として、理学・工学の立場を越え、体系的かつ実践的な教育を行なって、国際的な視野にたった幅広い社会の要請に応えることの出来る人材の育成を目指している。
- (2) アジア国際連携大学院(Asian Graduate Schools of Chemistry and Materials Science: AGS)によるアジアネットワークの形成を進めてきた。
- (3) 博士育成プログラム：外国人講師による実践的英語教育、海外短期留学・インターシップ支援、短期留学・インターシップ受入支援、プロジェクト研究支援、GCOE シンポジウム・サマースクールなどの諸活動を進めてきた。
- (4) 若手教員育成プログラム：イノベーション研究支援、海外共同研究支援、海外短期留学支援、海外ネットワーク形成支援、GCOE シンポジウムなどにより、若手教員育成を積極的に進めてきた。

以下に GCOE 理学研究院としての最終年度（平成 23 年度）の活動状況をまとめる。

GCOE 事業推進担当者

理学代表 魚崎浩平
理学推進担当 基礎理論・解析グループ：魚崎浩平・喜多村昇・武次徹也
触媒設計グループ：澤村正也
物質変換グループ：及川英秋
物質創製グループ：稲辺 保・谷野圭持・村越 敬

GCOE 化学部門各種委員

委員長 魚崎浩平

運営会議委員 責任者：魚崎浩平
稲辺 保・喜多村昇・坂口和靖・鈴木孝紀・武次徹也・村越 敬

アジア連携大学院検討委員

責任者：及川英秋
加藤昌子・谷野圭持・武田 定・武次徹也・村越 敬

人材育成・事業選考検討委員

責任者：鈴木孝紀
喜多村昇・澤村正也・日夏幸雄

広報委員 責任者：石森浩一郎
澤村正也・村越 敬

事務局局長 佐々木陽一

博士研究員採用

氏名	受入者	期間
亀山武志	分子生体防御分野 高岡晃教	H23.7.1～H24.3.31

アジア国際連携大学院 (AGS)

平成 23 年 10 月入学生

氏名	所属研究室	国籍	出身大学 (修士)
Jose Isagani Belen Janairo	生物化学	フィリピン	De La Salle University, Philippines
Giancarlo Soriano Lorena	固体化学	フィリピン	De La Salle University, Philippines
陳 玉姣 Yujiao Chen	物質変換化学研究部門	中国	Dalian University of Technology, P.R.China

ストラスブール大学(フランス)との交換教授

<派遣>

氏名	所属研究室・役職	期間
村越 敬	物理化学 教授	H23.6.6～H23.6.19

<招聘>

氏名	所属・役職	期間
Mir Wais Hosseini	Professor, Institut de Bel, University of Strasbourg	H23.10.1～H23.10.17

若手教員イノベーション研究支援

氏名	所属研究室・役職	氏名	所属研究室・役職
池田勝佳	物理化学 准教授	石坂昌司	分析化学 助教 (現広島大学 准教授)
岩井智弘	有機金属 助教	内田 毅	構造化学 助教

氏名	所属研究室・役職	氏名	所属研究室・役職
大宮寛久	有機金属化学 准教授	小門憲太	物質化学 助教
小林厚志	錯体化学 助教	作田絵里	分析化学 特任助教
張 浩徹	錯体化学 准教授	中馬吉郎	生物化学 助教
土井貴弘	無機化学 助教	中山 哲	量子化学 助教
難波康祐	有機化学第二 講師	南 篤志	有機反応論 助教
保田 諭	物理化学 講師	吉村文彦	有機化学第二 助教
分島 亮	無機化学 准教授		

若手教員海外ネットワーク形成支援事業
(レクチャーツアー)

氏名	所属研究室・役職	派遣先	期間
大宮寛久	有機金属化学 准教授	①Technische Universität Berlin, Germany ②Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, Germany ③Université de Strasbourg, France	H24.3.11～H24.3.20

博士課程学生プロジェクト研究支援

<研究費支援>

氏名	所属研究室・学年	氏名	所属研究室・学年
雨森翔悟	物質化学 D1 *	伊勢田一也	物質化学 D1*
遠堂敬史	無機化学 D1*	大川侑久	(NIMS)界面エネルギー変換材料化学 D2
太田匡彦	物質化学 D2*	杉野寛佳	有機化学第一 D3*
須藤宏城	有機化学第二 D3*	高橋 悠	有機化学第二 D3*
原 潤 祐	量子化学 D2*	広瀬悠太	有機化学第一 D2*
李 棟	有機金属化学 D3	Xuefang Yu	量子化学 D2

※RA 採用

< R A採用>

氏名	所属研究室・学年	氏名	所属研究室・学年
浅沼高寛	生物有機化学 D1	石井孝興	有機金属化学 D1
大場惟史	錯体化学 D3	大原裕樹	錯体化学 D1
木梨尚人	有機化学第一 D2	木卜貴之	生物有機化学 D3
工藤真未	有機化学第二 D3	倉賀野正弘	生物有機化学 D1
櫻井健太郎	有機化学第二 D1	櫻井(青木)理恵	錯体化学 D3
鈴木悠記	有機化学第一 D1	田中啓太	有機化学第一 D2
張 美	錯体化学 D3	野越啓介	有機化学第一 D2
花田良輔	有機化学第二 D1	日野浩嗣	生物有機化学 D3
平松孝啓	有機化学第二 D1	淵上龍一	有機化学第二 D2
古川雄基	物質化学 D1	山田拓正	有機化学第二 D2

氏名	所属研究室・学年	氏名	所属研究室・学年
和田光弘	有機反応論化学 D1	Sun Yu	(NIMS)界面エネルギー変換材料化学 D3
Velisoju Mahendar	有機反応論化学 D2		

Travel Award 受賞者 (国際学会派遣)

氏名	所属研究室・学年	派遣先	期間
張 雅	(NIMS)界面エネルギー変換材料化学 D1	The 28th Edition of European Conference on Surface Science, Wroclaw, Poland	H23.8.27～ H23.9.2
Jose JudyFe Fernandez	固体化学 D2	ECME2011(European Conference on Molecular Electronics), Barcelona, Spain	H23.9.5～ H23.9.12
雨森翔悟	物質化学 D1	The 7th Nanjing Univ. -Suzhou Univ.- Hokkaido Univ.- NIMS/MANA Joint Symposium on Frontiers of Chemistry, Suzhou, P.R.China	H23.11.10～ H23.11.13
高 敏	量子化学 D2	The 7th Nanjing Univ. -Suzhou Univ.- Hokkaido Univ.- NIMS/MANA Joint Symposium on Frontiers of Chemistry, Suzhou, P.R.China	H23.11.10～ H23.11.12
古川雄基	物質化学 D1	The 12th Pacific Polymer Conference, Jeju, Korea	H23.11.13～ H23.11.18

海外短期留学支援

氏名	所属研究室・学年	受入機関	期間
坂井公紀	生物化学 D2	University of California, Santa Barbara, USA	H24.1.6～ H24.3.21

シンポジウム主催

開催日	開催場所	シンポジウム名・講演者
11月11日(金) ～ 11月12日(土)	蘇州 (中国)	<p>The 7th Nanjing Univ.-Suzhou Univ.- Hokkaido Univ.- NIMS/MANA Joint Symposium on Frontiers of Chemistry</p> <p>< Speakers > Noboru Kitamura, Tetsuya Taketsugu, Koichiro Ishimori, Kazuki Sada, Sadamu Takeda, Kei Murakoshi (以上 Faculty of Science, Hokkaido Univ., Japan) Toshiyuki Mori, Hidenori Noguchi (以上 Hokkaido Univ., NIMS/MANA, Japan) Jinglin Zuo, Jianxin Li, Jianwei Zhao, Junjie Zhu (以上 Nanjing Univ., P. R. China) Jianping Lang, Hongwei Gu, Jie Dai, Jianlin Yao, Jianmei Lu, Yingming Yao, Yifeng Tu, Yahong Li, Feng Yan, Zhenping Cheng, Lin Yuan, Xingwang Wang, (以上 Soochow Univ., P. R. China)</p> <p><Poster Presentations, Hokkaido Univ., Japan (理学関係分)> Min Gao, Shogo Amemori, Mizue Imai, Kazuyoshi Kawanishi, Yuanyuan Kang, Hiroto Noma, Li Yu</p>
2月21日(火) ～ 2月22日(水)	札幌	<p>The 5th GCOE International Symposium “Catalysis as the Basis for the Innovation in Materials Science” The 1st International Symposium of Graduate School of Chemical Sciences and Engineering -Green & Sustainable Chemistry for Next Generation-</p> <p><Plenary Lectures> Akira Suzuki (2010 Nobel Laureate in Chemistry, Hokkaido Univ., Japan) Makoto Misono (Univ. of Tokyo, Japan) Shie-Ming Peng (National Taiwan Univ., Taiwan) Donald M. Hilvert (ETH Zürich, Switzerland)</p> <p><Keynote Speakers> Jianbo Wang (Peking Univ., P. R. China) Can Li (Chinese Academy of Sciences, P. R. China) Kazuhito Hashimoto (Univ. of Tokyo, Japan) Yoshihito Watanabe (Nagoya Univ., Japan)</p> <p><Speakers> Teck Peng Loh (Nanyang Technological Univ., Singapore) Sukbok Chang (KAIST, Korea) Alexander Katz (Univ. of California, Berkeley, USA) Nobuo Tanaka (Nagoya Univ., Japan) Jaeyoung Lee (GIST, Korea) Richard Dronskowski (RWTH Aachen Univ., Germany) Taek Soon Lee (Lawrence Berkeley National Laboratory, USA) Keiji Tanino (Hokkaido Univ., Japan) Kei Murakoshi (Hokkaido Univ., Japan) Hideaki Oikawa (Hokkaido Univ., Japan) Takeshi Ohkuma (Hokkaido Univ., Japan) Wataru Ueda (Hokkaido Univ., Japan) Takao Masuda (Hokkaido Univ., Japan) Kiyotaka Asakura (Hokkaido Univ., Japan) Hiroaki Suga (Univ. of Tokyo, Japan) Toyoji Kakuchi (Hokkaido Univ., Japan)</p>

若手研究成果発表会

The 5th GCOE International Symposium “Catalysis as the Basis for the Innovation in Materials Science” The 1st International Symposium of Graduate School of Chemical Sciences and Engineering -Green & Sustainable Chemistry for Next Generation- の一部として実施 日 時：平成 24 年 2 月 22 日（水） 場 所：北海道大学学術交流会館
ポスター発表： 分子化学コース 42 名（内 理学 29 名） 物質化学コース 30 名（内 理学 17 名） 生物化学コース 34 名（内 理学 20 名）
GCOE 若手研究成果発表会 ポスター賞受賞者（理学関係のみ） 伊勢田一也（物質化学 D1） 和田光弘（有機反応論化学 D1）

シンポジウム共催（理学研究院関係分）

開催日	開催場所	シンポジウム名
9 月 23 日(金) ～ 9 月 24 日(土)	札幌	化学反応経路探索のニューフロンティア 2011
1 月 6 日(金)	札幌	次世代の物質化学・ナノサイエンスを探る —さきがけ研究交流に基づく議論の呼びかけ—

AGS 集中講義 招聘研究者

氏 名	所属	講義期間
Mir Wais Hosseini	Université de Strasbourg, France	H23.10.6～H23.10.7
Mark Rutland	Royal Institute of Technology, Sweden	H23.10.12～H23.10.14
Jiro Kasahara	Hokkaido University, Japan	H23.10.17～H23.10.19
Jatinder V. Yakhmi	Bhabha Atomic Research Centre, India	H23.10.19～H23.10.21
Carl W. Anderson	Brookhaven National Laboratory, USA	H23.10.24～H23.10.26
Dieter A. Schlüter	ETH Zürich, Switzerland	H23.10.26～H23.10.28

物質科学イノベーション講演会

講演日	氏名	所属	演題
5月27日(金)	Rob Walker*	Montana State University, USA	“Unusual Adsorption and Solvation Behavior at Silica/Liquid Interface”
8月19日(金)	Oki Muraza & Nabi Al-Yassir*	King Fahd University of Petroleum and Minerals, the Kingdom of Saudi Arabia	“Fine Tuned Size and Shape of Catalytic Materials: Toward Less Diffusion-Limitation in Porous Catalysts”, “Novel Hierarchical Zeolite and Ordered Mesoporous Silica for Upgrading the Structurally-Complexed Polynuclear Aromatics”
8月21日(日)	Norio Miyaura*	Hokkaido University, Japan	“Metal-Catalyzed Reactions of Organoboronic Acids”
8月21日(日)	Jacek Lipkowski*	University of Guelph, Canada	“Building biomimetic membrane on an electrode surface”
8月31日(水)	Stéphane Baudron*	Université de Strasbourg, France	“Dipyrrin based heterometallic crystalline architectures”
9月20日(火)	Sungmo Moon*	Korea Institute of Materials Science, Korea	“Surface Treatments and Modifications of Valve Metals”
10月4日(火)	Mir Wais Hosseini*	Université de Strasbourg, France	“Perspective in Molecular tectonics”
10月7日(金)	Mir Wais Hosseini**	Université de Strasbourg, France	“Molecular turnstiles”
10月13日(木)	Mark Rutland**	Royal Institute of Technology, Sweden	“Nanotribology using AFM”
10月14日(金)	Marek J. Wójcik*	Jagiellonian University, Poland	“Theoretical Modeling of Vibrational Spectra and Multidimensional Proton Tunneling in Hydrogen-Bonded Systems”
10月19日(水)	Jiro Kasahara**	Hokkaido University, Japan	“Organic Electronics towards Commercialization”
10月20日(木)	Jatinder Vir. Yakhmi**	Bhabha Atomic Research Centre, India	“Hybrid Nanoelectronics”
10月25日(火)	Carl W. Anderson**	Brookhaven National Laboratory, USA	“Distinct p53 Genomic Binding Patterns in Normal and Cancer – derived Human Cells”
10月28日(金)	Dieter A. Schlüter**	ETH Zürich, Switzerland	“Synthesis of cylindrical molecular objects and polymers with areal repeat units”
12月7日(水)	Israel E. Wachs*	Lehigh University, USA	“Synthesis of cylindrical molecular objects and polymers with areal repeat units”
12月8日(木)	Israel E. Wachs*	Lehigh University, USA	“Monitoring Surface Metal Oxide Catalytic Active Sites with Raman Spectroscopy”

講演日	氏名	所属	演題
1月10日(火)	Antoine Maignan*	CNRS ENSICAEN, France	“Layered materials for thermoelectricity”
1月10日(火)	Shu-Hong Yu*	University of Science and Technology of China, P.R.China	“Complex Assemblies of Ceramic Nanoparticles and Their Applications”
1月11日(水)	Jianrong Qiu*	Zhejiang University, P.R.China	“Femtosecond laser induced microstructures in glasses”
1月11日(水)	Markus Niederberger*	ETH Zürich, Switzerland	“Liquid-Phase Synthesis Particles, Films and Composites in Organic Solvents”
1月16日(月)	Di Zhang*	Shanghai Jiao Tong University, P.R.China	“Functional materials converted from nature templates”
1月23日(月)	Milton R. Smith III*	Michigan State University, USA	“Using Theory and Experiment to Understand Mechanisms of C-H Borylation”
2月3日(金)	Nikos Hadjichristidis*	University of Athens, Greece	“Anionic Polymerization and CuAAC ‘Click’ Chemistry: Combination of Two Ideal Methods for the Synthesis of Well-Defined Polymers”
2月16日(木)	Qian Duan*	Changchun University of Science and Technology, P.R.China	“Molecular Design, Precise Synthesis, and Application of Poly(N-isopropylacrylamide) Derivatives as Thermoresponsive Materials”
3月7日(水)	Nisanth N. Nair*	Indian Institute of Technology, Kanpur, India	“Chemical Reactions in Virtual Laboratory”
3月16日(金)	Richard M. Laine*	University of Michigan, USA	“[RSiO _{1.5}] _{8/10/12} 3-D Nanobuilding Blocks (NBS) for Structural, Photonic and Electronic Applications”

* 化学研究先端講義／総合化学特別研究第二 (Topical Lectures in Chemical Sciences and Engineering / Research in Chemical Sciences & Engineering II) を兼ねる

** 上記に加え先端総合化学特論II (Modern Trends in Chemical Sciences and Engineering II) を兼ねる

講演日	氏名	所属	演題
6月7日(火)	岩崎博史	東京工業大学大学院 生命理工学研究科	「相同組換えにおけるDNA鎖交換の分子メカニズム」
10月11日(火)	福島孝典	東京工業大学 資源化学研究所	「 π 共役分子・高分子をビルディングブロックとする機能性ナノ構造体の精密設計」
3月15日(木)	中村彰夫	日本原子力研究開発機構所	「欠陥蛍石型酸化物 $M_{1-y}Ln_yO_{2-y/2}$ ($M^{4+}=Hf,Zr,Ce,Th,U; Ln^{3+}$ =希土類): 非ヴェガード性と欠陥構造への一つの欠陥結晶化学的アプローチ」

札幌キャンパス



編 集： 化学部門・化学専攻編集委員会
(加藤昌子・大栗博毅・池田勝佳)

発行日： 平成 24 年 7 月

〒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学部門
大学院理学院化学専攻

化学部門支援室

電話： 011-706-2722

FAX： 011-706-4924
