

2016 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 29 年 7 月

編 集： 化学部門編集委員会
（武次徹也・景山義之）
発行日： 平成29年 7 月 1 日

〒060-0810 札幌市北区北10条西 8 丁目
国立大学法人 北海道大学
大学院理学院化学部門

化学部門支援室
電話：011-706-2722
FAX：011-706-4924

北海道大学 大学院理学研究院 化学部門

Annual Report 2016 発刊にあたって

北海道大学では本年4月、名和 豊春 工学研究院教授が第19代総長に就任されました。一新された執行部は、山口 佳三 前総長の取組を発展させながらも、現在北海道大学が直面する様々な問題の解決に向けた新たな活動を開始しています。理学研究院では、化学部門の石森浩一郎教授が、絶大な支持の下で研究院長に再選され、二期目の運営を始められました。化学部門では、"One for all, all for one"をスローガンに掲げた佐田和己教授からバトンを手渡され、新年度より鈴木が部門長を務めております。

昨今、国内の多くの大学が運営交付金削減への対策に苦慮しており、北海道大学でも人件費削減計画が具体化しています。このような状況下にあいながらも化学部門では、4月に3件の新規人事公募を開始しました。ポスト削減の嵐が吹き止むまでの数年間をじっと耐え忍ぶのではなく、削減後の限られたポストで最大限のアクティビティを発揮できるよう、人事流動化を活性化させ部門の地力を上げることを選択したのです。次世代の北大の化学、日本の化学の研究/教育を背負って立つ方々の応募/着任を、今から心待ちにしております。

さて、本年3月には、固体化学研究室の稲辺 保教授がご退職になりました。先生の長年にわたるご尽力に、部門一同を代表し、改めて御礼申し上げたいと思います。また、4月からは前田 理 准教授が教授に昇進し、量子化学研究室は教授2名の体制となっております。本部門の研究成果の詳細は、本レポートにてご確認いただきたいと思います。

本 Annual Report の取りまとめは景山 義之助教が中心となり、化学部門広報委員会（委員長 武次 徹也教授）が担当し、化学部門支援室より配布させていただいております。

平成29年7月

北海道大学大学院理学研究院 化学部門
部門長 鈴木 孝紀

表紙写真 大野池（北海道大学広報用画像より）

構 成 員

(平成29年6月20日現在)

物理化学系

物理化学研究室

教 授	村越	敬	
助 教	南本	大穂	
助 教	李	笑瑋	
助 教	周	睿風	(国際連携機構 ISP 助教)

量子化学研究室

教 授	武次	徹也	
教 授	前田	理	
助 教	小林	正人	
助 教	岩佐	豪	
助 教	高	敏	
特任助教	赤間	知子	
特任助教	齊田	謙一郎	

構造化学研究室

教 授	石森浩一郎		
准教授	内田	毅	
助 教	竹内	浩	
助 教	齋尾	智英	
特任助教	北原	圭	

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

准教授	原田	潤	
助 教	高橋	幸裕	

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	
特任助教	平井	健二	
特任助教	Arif Md.	Rashedul Kabir	

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 小林 厚志
助 教 吉田 将巳
助 教 W. M. C. Sameera (国際連携機構 ISP 助教)

分析化学研究室

教 授 喜多村 昇
准教授 三浦 篤志
助 教 藤井 翔

有機化学系

有機化学第一研究室

教 授 鈴木 孝紀
助 教 上遠野 亮
助 教 石垣 侑祐

有機化学第二研究室

教 授 谷野 圭持
准教授 鈴木 孝洋

有機金属化学研究室

教 授 澤村 正也
助 教 岩井 智弘
助 教 Arteaga Arteaga Fernando (国際連携機構 ISP 助教)

有機反応論研究室

教 授 及川 英秋
准教授 南 篤志
助 教 劉 成偉
助 教 尾崎 太郎

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 鎌田 瑠泉

生物有機化学研究室

教 授 村上 洋太
准教授 高橋 正行
助 教 高畑 信也

協力研究室（附置研究所・センター・連携分野）

触媒科学研究所

物質変換研究部門

教 授 福岡 淳
准教授 中島 清隆
助 教 小林 広和
助 教 シュロトリ アビジット

高分子機能科学研究部門

教 授 中野 環
助 教 王 ヤン

触媒理論研究部門

教 授 長谷川淳也
准教授 中山 哲

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 松尾 保孝
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 海住 英生
助 教 藤岡 正弥

遺伝子病制御研究所

分子生体防御分野

教 授	高岡	晃教
特任講師	佐藤	精一
助 教	亀山	武志
助 教	山田	大翔

分子腫瘍分野

教 授	藤田	恭之
助 教	昆	俊亮
助 教	丸山	剛

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	野口	秀典
客員准教授	岡本	章玄

超伝導材料化学研究室

客員教授	山浦	一成
客員准教授	辻本	吉廣

光機能材料化学研究室

客員教授	葉	金花
客員准教授	白幡	直人

イオニクス材料化学研究室

客員准教授	増田	卓也
-------	----	----

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		5
構 造 化 学 研 究 室		15
液 体 化 学 研 究 室		20
固 体 化 学 研 究 室		24
物 質 化 学 研 究 室		28
無 機 化 学 研 究 室		34
錯 体 化 学 研 究 室		37
分 析 化 学 研 究 室		43
有 機 化 学 第 一 研 究 室		48
有 機 化 学 第 二 研 究 室		52
有 機 金 属 化 学 研 究 室		56
有 機 反 応 論 研 究 室		62
生 物 化 学 研 究 室		67
生 物 有 機 化 学 研 究 室		71
触 媒 科 学 研 究 所		
物 質 変 換 研 究 部 門		74
高 分 子 機 能 研 究 部 門		80
触 媒 理 論 研 究 部 門		83
電 子 科 学 研 究 所		
生 体 分 子 デ バ イ ス 研 究 分 野		88
光 電 子 ナ ノ 材 料 研 究 分 野		93
遺 伝 子 病 制 御 研 究 所		
分 子 生 体 防 御 分 野		97
分 子 腫 瘍 分 野		101
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		105
超 伝 導 材 料 化 学 研 究 室		109
光 機 能 材 料 化 学 研 究 室		112
イ オ ニ ク ス 材 料 化 学 研 究 室		117

物理化学研究室

(現教員)

教授 村越 敬
 助教 南本 大穂
 助教 李 笑璋 (平成 28 年 10 月着任)
 助教 周 睿風 (国際連携機構 ISP 助教)

(旧教員)

准教授 保田 諭
 (平成 29 年 3 月転出、現 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構 研究員)

(研究概要)

当研究室では、ナノからメソスコピックサイズ領域にある無機・有機複合材料を対象とし、物質に新しい機能を賦与・発現する研究に取り組んでいます。例えば、自由電子の集団運動である局在プラズモン励起特性に優れた金属ナノ構造を作製し、ナノ空間に極端な光電場の空間勾配を形成し、室温下にて分子を捕捉する技術の開発などを行っています(Fig. (a))。トラッピング挙動の発現に際して、電気化学電位が制御因子の一つになることも明らかにしました。また、金属ナノ構造の光学特性の精密制御を目指し、金属ナノ二量体構造表面で電気化学酸化溶解反応を進行させることによる新規構造制御手法の確立も試みました。その結果、構造体の体積変化や、間隙形成に伴う光学特性の変化をその場観測することに初めて成功しました (Fig. (b))。一方で、プラズモン活性ナノ構造を p 型半導体電極表面に作製することで、可視光照射下で水の還元反応による水素発生を可能にする系の創出も行いました(Fig. (c))。これらの知見を基に、化学エネルギーや光エネルギー、さらには熱や運動エネルギーを相互に自在変換することを可能とする新しいナノシステムの創出を進めています。

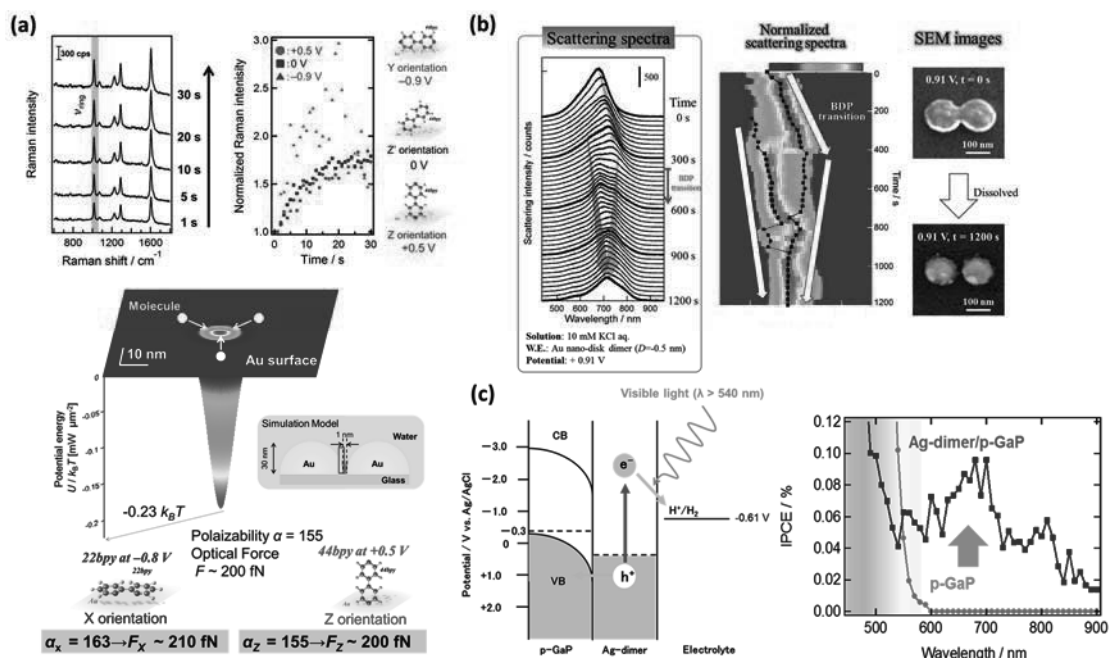


Fig. (a) プラズモン分子捕捉技術の概念図; (b) 金属ナノ構造の電気化学手法による微細構造制御法の概念図; (c) プラズモニック水素発生系の構築

A. 原著論文

1. Highly Sensitive Detection of Organic Molecules on the Basis of a Poly(N-isopropylacrylamide) Microassembly Formed by Plasmonic Optical Trapping
T. Shoji, D. Sugo, F. Nagasawa, K. Murakoshi, N. Kitamura and Y. Tsuboi
Anal. Chem., Vol. 89(1), 532-537 (2017).
2. Electronic Structure Characterization of Individual Single-Walled Carbon Nanotube by *in-situ* Electrochemical Surface-Enhanced Raman Scattering Spectroscopy
S. Yasuda, S. Hoshina, S. Chiashi, S. Maruyama and K. Murakoshi
Nanoscale, Vol. 8(45), 19093-19098 (2016).
3. Visualization of Active Sites for Plasmon-Induced Electron Transfer Reactions Using Photoelectrochemical Polymerization of Pyrrole
H. Minamimoto, T. Toda, R. Futashima, X. Li, K. Suzuki, S. Yasuda and K. Murakoshi
J. Phys. Chem. C, Vol. 120(29), 16051-16058 (2016).

C. 著書

1. Surface-Enhanced Raman Spectroscopy for the Characterization of Semiconductor Nanostructure Surfaces
X. Li, H. Minamimoto, S. Yasuda and K. Murakoshi
Frontiers of Plasmon Enhanced Spectroscopy, Eds: Y. Ozaki, G.C. Schatz, D. Graham, T. Itoh, Vol. 1, pp. 163-180, American Chemical Society, USA (2016).

D. 招待講演

1. 局在光電場における分子応答
村越 敬
平成 28 年度「分子システム研究」研究報告会, 2017.2.7, 和光市.
2. 光圧を極める：固液界面における室温分子マニピュレーションの可能性
村越 敬
「光圧ナノ物質操作」第 1 回公開シンポジウム, 2017.1.17-18, 千葉市.
3. In-situ Observation of Molecules Catalysis for Hydrogen Evolution Reaction
Y. Yonezawa, H. Minamimoto, F. Nagasawa, M. Takase, S. Yasuda and K. Murakoshi
9th Asian Photochemistry Conference, 2016.12.4-8, Singapore.
4. Surface-Enhanced Raman Scattering from Molecule Catalysis for Hydrogen Evolution Reaction
K. Murakoshi
SHTP Annual International Conference 2016, 2016.11.17-18, Hochiminh, Vietnam.
5. Plasmonic Field for Molecule Manipulation
K. Murakoshi

AsiaNANO 2016, 2016.10.11, Sapporo, Japan.

6. Photocurrent Generation of PbS Nanoparticles with Narrower Bandgap coupled with Localized Surface Plasmon Resonance
X. Li, H. Minamimoto and K. Murakoshi
PRiME 2016, 2016.10.2-7, Hawaii, USA.
7. 固液界面における分子プロセスの光制御
村越 敬
日本分析化学会第65年会, 2016.9.14-16, 札幌市.
8. Surface-Enhanced Raman Scattering as A Probe for Interaction between Photons and Molecules at Electrified Interfaces
K. Murakoshi
67th Annual Meeting of International Society of Electrochemistry, 2016.8.21-26, Hague, Netherlands.
9. Manipulation of Molecules adsorbed on Metal Nanostructures under Plasmon Excitation
K. Murakoshi
The 7th International Conference on Metamaterials, Photonic Crystals and Plasmonics, 2016.7.25, Malaga, Spain.
10. Electronic Excitation induced by Confined Electromagnetic Field at Electrified Interfaces
H. Minamimoto, S. Yasuda and K. Murakoshi
the XIVth International Conference on Electrified Interfaces, 2016.7.7, Singapore.
11. Metal Nanostructures Manipulate Light for Effective Excitation of Electrons in Materials
K. Murakoshi
Design and Characterization of Advanced Materials, 2016.6.27, Tokyo, Japan.
12. 局所光電場空間内における電気化学反応の観察
南本大穂
第32回ライラックセミナー・第22回若手研究者交流会, 2016.6.26, 小樽市.
13. Plasmon-Induced Deposition of Conductive Polymer on Au Nanostructured TiO₂ Electrode
K. Murakoshi, H. Minamimoto, T. Toda and X. Li
229th ECS Meeting, 2016.5.29-6.3, San Diego, America.
14. Effect of Highly Localized Plasmonic Field on Molecule Polarization
K. Murakoshi
Korean Raman Workshop, 2016.5.27, Seoul, Korea.
15. 金属ナノ構造による光と物質の相互作用制御
村越 敬
粉体粉末冶金協会平成28年度春季講演大会, 2016.5.24, 京都市.

16. Characteristics of Active Sites for Plasmon-induced Electron Transfer Reactions at Electrified Interfaces
K. Murakoshi
International Workshop on Chemical Reactions under External Fields, 2016.4.2-5, Xiamen, China.

E. 外部資金の取得状況 (2016.4-2017.3)

村越 敬

新学術領域研究「光圧によるナノ物質操作と秩序の創生」(分担):
「光圧を極める: 分子操作の極限化と光制御によるマクロ化」

基盤研究(A) (代表):
「プラズモン誘起電子遷移過程の制御」

保田 諭

基盤研究(C) (代表):
「高電子移動ナノカーボン界面の創製」

住友財団 基礎科学研究助成 (代表):
「高密度酸素還元サイト被覆カーボン触媒の創製」

加藤化学振興会 研究助成 (代表):
「高触媒活性サイトのボトムアップ合成」

フジクラ財団 研究助成 (代表):
「固体高分子形燃料電池用カーボンナノチューブ非白金触媒の開発」

南本 大穂

若手研究(B) (代表):
「局在プラズモンによる分子制御技術の創出」

F. 受賞関係

安田 健介

2016 年電気化学会北海道支部・東海支部合同シンポジウム 優秀ポスター賞(2016.11.24)
「グラフェン複合プラズモン光電変換系における電化移動過程の解明」

加藤 郁也

第 32 回ライラックセミナー ライラックポスター賞(2016.6.25)
「電気化学制御下における強結合分子系の *in-situ* 分光評価」

及川 隼平

ナノ学会第 14 回大会 ポスター賞(2016.6.15)
「Au ナノ二量体構造の *in-situ* 電気化学顕微散乱分光評価」

量子化学研究室

(現教員)

教授 武次 徹也
教授 前田 理 (平成 29 年 4 月 昇任)
助教 小林 正人
助教 岩佐 豪
助教 高 敏
特任助教 赤間 知子
特任助教 齊田 謙一郎

量子化学研究室では、計算機を用いた化学現象の解明を目指して研究を進めている。(I) 第一原理ダイナミクス手法、(II) 反応経路自動探索法、(III) 電子状態計算手法、(IV) 光物理化学計算手法、といった、様々な計算・シミュレーション手法の開発を推進するとともに、これらを、(A) 触媒反応、(B) 気相反応、(C) 発光材料特性、(D) 有機化学反応、などの理解や設計に応用している。平成 28 年度の成果を一部紹介する。まず、反応経路自動探索法と ONIOM 法による高精度計算を組み合わせ用い、アンモニアボランによる二酸化炭素水素化に活性の高いピンサー型リン化合物の理論的提案を行った (図 1)。第一原理ダイナミクスを利用した研究では、1,1'-ジメチル-*cis*-スチルベン¹の光励起ダイナミクスのシミュレーション結果を過去に行われた*cis*-スチルベン²のものと比較し、実験的に確認されている垂直構造状態の長寿命化のメカニズムや異性化生成比の解明を行った (図 2)。また、大規模系の量子化学計算手法として開発を行ってきた分割統治 (DC) 法と、強い電子相関を有効的に取り込むことができる Hartree-Fock-Bogoliubov (HFB) 法を組み合わせた理論とプログラムを開発した (図 3)。魚崎客員教授との共同研究では、不活性な金表面をグラファイト状窒化炭素と接合することにより界面がナノ構造化され、酸素還元反応に活性を示すことを明らかにした (図 4)。これまで触媒としては考えられてこなかった物質を触媒化した研究であり、新たな燃料電池電極触媒の可能性を提示した。

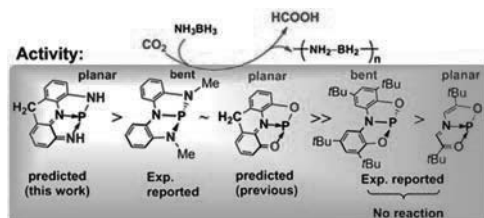


図 1. ピンサー型リン化合物による二酸化炭素水素化反応の触媒能予測。

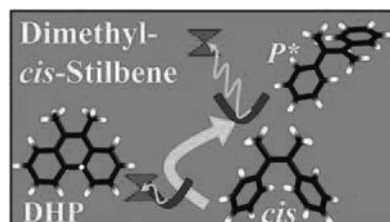


図 2. ジメチルスチルベンの光励起異性化反応のスキーム

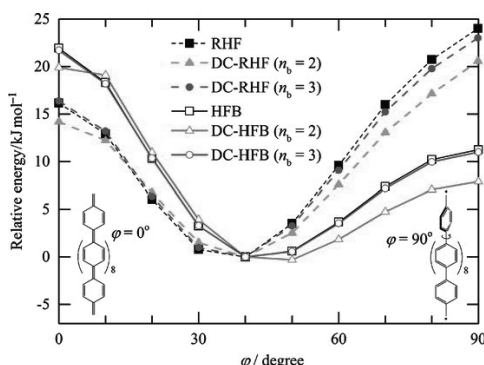


図 3. DC-HFB 法によるポリフェノキシジメタンの回転ポテンシャルの計算

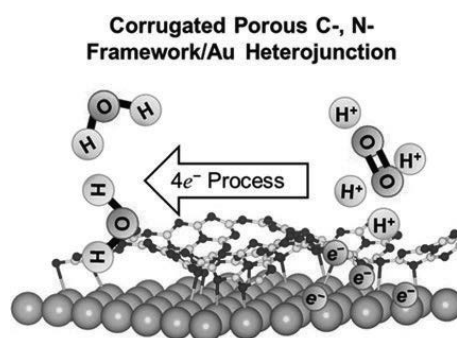


図 4. グラファイト状窒化炭素/Au 触媒による酸素還元反応

A. 原著論文

1. Non-Totally Symmetric Trifurcation of an S_N2 Reaction Pathway
Y. Harabuchi, Y. Ono, S. Maeda, T. Taketsugu, K. Keipert, and M. S. Gordon
J. Comput. Chem., Vol. 37, 487-493 (2016).
2. Contrasting Ring-Opening Propensities in UV-Excited α -Pyrone and Coumarin
D. Murdock, R. A. Ingle, I. V. Sazanovich, I. P. Clark, Y. Harabuchi, T. Taketsugu, S. Maeda, A. J. Orr-Ewing, and M. N. R. Ashfold
Phys. Chem. Chem. Phys., Vol. 18, 2629-2638 (2016).
3. Deciphering Time Scale Hierarchy in Reaction Networks
Y. Nagahata, S. Maeda, H. Teramoto, T. Horiyama, T. Taketsugu, and T. Komatsuzaki
J. Phys. Chem. B, Vol. 120, 1961-1971 (2016).
4. Coordination Phenomena of Alkali Metal, Alkaline Earth Metal, and Indium Ions with the 1,3,6-Naphthalenetrisulfonate Ion in Protic and Aprotic Solvents
X. Chen, M. Hojo, Z. Chen, and M. Kobayashi
J. Mol. Liq., Vol. 214, 369-377 (2016).
5. The Effect of Mg^{2+} Incorporation on the Structure of Calcium Carbonate Clusters: Investigation by the Anharmonic Downward Distortion Following Method
J. Kawano, S. Maeda, and T. Nagai
Phys. Chem. Chem. Phys., Vol. 18, 2690-2698 (2016).
6. Spin-Orbit Coupling Effects on Low-Lying Electronic States of PtCN/PtNC and PdCN/PdNC
Y. Ono, Y. Kondo, M. Kobayashi, and T. Taketsugu
Chem. Lett., Vol. 45, 478-480 (2016).
7. Gold Nanoparticle Decoration of Insulating Boron Nitride Nanosheet on Inert Gold Electrode Towards an Efficient Electrocatalyst for the Reduction of Oxygen to Water
G. Elumalai, H. Noguchi, A. Lyalin, T. Taketsugu, and K. Uosaki
Electrochem. Commun., Vol. 66, 53-57 (2016).
8. Long Range Functionalization of h-BN Monolayer by Carbon Doping
M. Gao, M. Adachi, A. Lyalin, and T. Taketsugu
J. Phys. Chem. C, Vol. 120, 15993-16001 (2016).
9. Generalized Theoretical Method for the Interaction between Arbitrary Nonuniform Electric Field and Molecular Vibrations: Toward Near-Field Infrared Spectroscopy and Microscopy
T. Iwasa, M. Takenaka, and T. Taketsugu
J. Chem. Phys., Vol. 144, 124116 (2016).
10. Exploring the Mechanism of Ultrafast Intersystem Crossing in Re(I) Carbonyl Bipyridine Halide Complexes: Key Vibrational Modes and Spin-Vibronic Quantum Dynamics
Y. Harabuchi, J. Eng, E. Gindensperger, T. Taketsugu, S. Maeda, and C. Daniel
J. Chem. Theory Comput., Vol. 12, 2335-2345 (2016).

11. Core-Structure-Dependent Luminescence of Thiolato-Bridged Copper(I) Cluster Complexes
K. Shimada, A. Kobayashi, Y. Ono, H. Ohara, T. Hasegawa, T. Taketsugu, E. Sakuda, S. Akagi, N. Kitamura, and M. Kato
J. Phys. Chem. C, Vol. 120, 16002-16011 (2016).
12. Three Pillars for Realizing Quantum Mechanical Molecular Dynamics Simulations of Huge Systems: Divide-and-Conquer, Density Functional Tight-Binding, and Massively Parallel Computation
H. Nishizawa, Y. Nishimura, M. Kobayashi, S. Irle, and H. Nakai
J. Comput. Chem., Vol. 37, 1983-1992 (2016).
13. Nonadiabatic Pathways of Furan and Dibenzofuran: What Makes Dibenzofuran Fluorescent?
Y. Harabuchi, T. Taketsugu, and S. Maeda
Chem. Lett., Vol. 45, 940-942 (2016).
14. Theoretical Study of Hydrogenation Catalysis of Phosphorus Compound and Prediction of Catalyst with High Activity and Wide Application Scope
G. Zeng, S. Maeda, T. Taketsugu, and S. Sakaki
ACS Catal., Vol. 6, 4859-4870 (2016).
15. Theoretical Study on Mechanism of the Photochemical Ligand Substitution of *fac*-[Re^I(bpy)(CO)₃(PR₃)]⁺ Complex
K. Saita, Y. Harabuchi, T. Taketsugu, O. Ishitani, and S. Maeda
Phys. Chem. Chem. Phys., Vol. 18, 17557-17564 (2016).
16. Theoretical Insight into the Wavelength-dependent Photodissociation Mechanism of Nitric Acid
H. Xiao, S. Maeda, K. Morokuma
Phys. Chem. Chem. Phys., Vol. 18, 24582-24590 (2016).
17. Fragmentation Network of Doubly Charged Methionine: Interpretation Using Graph Theory
D. T. Ha, K. Yamazaki, Y. Wang, M. Alcamí, S. Maeda, H. Kono, F. Martín, E. Kukkk
J. Chem. Phys., Vol. 145, 094302 (2016).
18. Structural Dynamics of Photochemical Reactions Probed by Time-Resolved Photoelectron Spectroscopy Using High Harmonic Pulse
R. Iikubo, T. Sekikawa, Y. Harabuchi, and T. Taketsugu
Faraday Discuss., Vol. 194, 147-160 (2016).
19. Orbital Energy-Based Reaction Analysis of S_N2 Reactions
T. Tsuneda, S. Maeda, Y. Harabuchi, and R. Singh
Computation, Vol. 4, 23 (2016).
20. Divide-and-Conquer Hartree-Fock-Bogoliubov Method and Its Application to Conjugated Diradical Systems
M. Kobayashi and T. Taketsugu
Chem. Lett., Vol. 45, 1268-1270 (2016).

21. Highly Efficient Electrochemical Hydrogen Evolution Reaction at Insulating Boron Nitride Nanosheet on Inert Gold Substrate
K. Uosaki, G. Elumalai, H. C. Dinh, A. Lyalin, T. Taketsugu, and H. Noguchi
Sci. Rep., Vol. 6, 32217 (2016).
22. Multiple-Decker and Ring Sandwich Formation of Manganese–Benzene Organometallic Cluster Anions: Mn_nBz_n^- ($n = 1\text{--}5$ and 18)
T. Masubuchi, T. Iwasa, and A. Nakajima
Phys. Chem. Chem. Phys., Vol. 18, 26049-26056 (2016).
23. Multi-Step Intersystem Crossing Pathways in Cinnamate-Based UV-B Sunscreens
K. Yamazaki, Y. Miyazaki, Y. Harabuchi, T. Taketsugu, S. Maeda, Y. Inokuchi, S.-n. Kinoshita, M. Sumida, Y. Onitsuka, H. Kohguchi, M. Ehara, and T. Ebata
J. Phys. Chem. Lett., Vol. 7, 4001-4007 (2016).
24. Catalytic Hydrogenation of Carbon Dioxide with Ammonia-Borane by Pincer-Type Phosphorus Compound: A Theoretical Prediction
G. Zeng, S. Maeda, T. Taketsugu, and S. Sakaki
J. Am. Chem. Soc., Vol. 138, 13481-13484 (2016).
25. Ab Initio Molecular Dynamics Study of H_2 Formation Inside POSS Compounds. 2. The Effect of an Encapsulated Hydrogen Molecule
T. Kudo, T. Taketsugu, and M. S. Gordon
J. Phys. Chem. A, Vol. 120, 8699-8715 (2016).
26. Ab Initio Molecular Dynamics Study of the Photoreaction of 1,1'-Dimethylstilbene upon $\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_1$ Excitation
Y. Harabuchi, R. Yamamoto, S. Maeda, S. Takeuchi, T. Tahara, and T. Taketsugu
J. Phys. Chem. A, Vol. 120, 8804-8812 (2016).
27. Propargyl-assisted Selective Amidation Applied in C-terminal Glycine Peptide Conjugation
K. Vong, S. Maeda, K. Tanaka
Chem. Eur. J., Vol. 22, 18865-18872 (2016).
28. Atomically Thin Hexagonal Boron Nitride Nanofilm for Cu Protection: The Importance of Film Perfection
M. H. Khan, S. S. Jamali, A. Lyalin, P. J. Molino, L. Jiang, H. K. Liu, T. Taketsugu, and Z. Huang
Adv. Mater., Vol. 29, 1603937 (2017).
29. Full Rate Constant Matrix Contraction Method for Obtaining Branching Ratio of Unimolecular Decomposition
Y. Sumiya, T. Taketsugu, and S. Maeda
J. Comput. Chem., Vol. 38, 101-109 (2017).

30. Isomerization in Gold Clusters upon O₂ Adsorption
M. Gao, D. Horita, Y. Ono, A. Lyalin, S. Maeda, and T. Taketsugu
J. Phys. Chem. C, Vol. 121, 2661-2668 (2017).
31. Interface Effects in Hydrogen Elimination Reaction from Isopropanol by Ni₁₃ Cluster on θ -Al₂O₃(010) Surface
A. Lyalin, K. Shimizu, and T. Taketsugu
J. Phys. Chem. C, Vol. 121, 3488-3495 (2017).
32. Two-Dimensional Corrugated Porous Carbon-, Nitrogen-Framework/Metal Heterojunction for Efficient Multi-Electron Transfer Processes with Controlled Kinetics
K. Sakaushi, A. Lyalin, S. Tominaka, T. Taketsugu, and K. Uosaki
ACS Nano, Vol. 11, 1770-1779 (2017).
33. Combined Gradient Projection / Single Component Artificial Force Induced Reaction (GP/SC-AFIR) Method for an Efficient Search of Minimum Energy Conical Intersection (MECI) Geometries
Y. Harabuchi, T. Taketsugu, and S. Maeda
Chem. Phys. Lett., Vol. 674, 141-145 (2017).

B. 総説・解説・その他

1. 分子の分かれ道 ― 反応経路が分岐したとき分子はどちらの道を選ぶのか？
武次 徹也、原渕 祐、小野 ゆり子、前田 理
化学, Vol. 71 (7), pp. 70-71 (2016).
2. Computational Catalysis Using the Artificial Force Induced Reaction Method
W. M. C. Sameera, S. Maeda, and K. Morokuma
Acc. Chem. Res., Vol. 49, 763-773 (2016).
3. 分割統治(DC)法による $O(N)$ 電子状態計算と MD シミュレーション
小林 正人
分子シミュレーション研究会会誌 “アンサンブル”, Vol. 18, pp. 90-94 (2016).
4. Artificial Force Induced Reaction (AFIR) Method for Exploring Quantum Chemical Potential Energy Surfaces
S. Maeda, Y. Harabuchi, M. Takagi, T. Taketsugu, and K. Morokuma
Chem. Rec., Vol. 16, 2232-2248 (2016).
5. When Inert Becomes Active: Fascinating Route for Catalyst Design
A. Lyalin, M. Gao, and T. Taketsugu
Chem. Rec., Vol. 16, 2324-2337 (2016).
6. Artificial Force Induced Reaction Method for Systematic Determination of Complex Reaction Mechanisms
W. M. C. Sameera, A. K. Sharma, S. Maeda, K. Morokuma
Chem. Rec., Vol. 16, 2349-2363 (2016).

7. 多原子分子の非断熱化学動力学を効率的に扱うための多配置エーレンフェスト法の開発と応用
齊田 謙一郎
分子シミュレーション研究会会誌 “アンサンブル”, Vol. 18, pp. 228-231 (2016).

C. 著書

1. 大規模量子化学計算
小林 正人
計算科学のための HPC 技術 2, 下司 雅章 (編), pp. 205-238, 大阪大学出版会, 大阪 (2017).

D. 招待講演

1. 有機反応の系統的な理解と設計へ向けた反応経路自動探索法の開発
前田 理
第28回万有札幌シンポジウム, 2016.7.2, 札幌.
2. 量子化学計算とインフォマティクス: 触媒開発への応用を目指して
小林 正人
触媒開発への応用を目指したインフォマティクス研究会, 2016.7.12, 福岡.
3. Global Reaction Route Mapping (GRRM) Strategy for Automated Exploration of Reaction Pathways
Satoshi Maeda
The 12th Hokkaido University–Nanjing University–NIMS/MANA Joint Symposium, 2016.7.29, Sapporo.
4. Ab Initio Study of Photo-Isomerization Reaction Dynamics
Tetsuya Taketsugu
International Symposium on Pure & Applied Chemistry (ISPAC) 2016, 2016.8.15-18, Kuching, Malaysia.
5. 反応経路分岐の理論化学
武次 徹也
2016年有機反応機構研究会, 2016.9.5-7, 長崎.
6. Theoretical Study of Substituent Effects on Excited-State Dynamics of Stilbene
Tetsuya Taketsugu
2nd Thai-Japan Workshop on Theoretical and Computational Chemistry 2016, 2016.9.21-22, Yokohama.
7. 反応経路自動探索法の開発と触媒への展開
前田 理
第118回触媒討論会, 2016.9.21-23, 盛岡.

8. Development of Automated Reaction Path Search Methods toward Systematic Understanding and Design of Organic Reactions
Satoshi Maeda
This lecture was delivered at 10 research institutes, Ludwig-Maximilians-Universität (München) on 2016.10.10, Max-Planck-Institute für Kohlenforschung (Düsseldorf) on 2016.10.12, ETH (Zürich) on 2016.10.14, Princeton Univ. on 2016.10.17, Merck Research Laboratories on 2016.10.19, MIT on 2016.10.20, Harvard Univ. on 2016.10.21, Caltech on 2016.10.24, Univ. of California Berkeley on 2016.10.25, Stanford Univ. on 2016.10.26, in the lecture tour of the Merck-Banyu Lectureship Award (MBLA) 2015.
9. Theoretical Study on the Photoreactivity of $fac-[Re^I(bpy)(CO)_3(PR_3)]^+$ Complex
Kenichiro Saita
International Symposium on Multi-scale Simulation of Condensed-phase Reacting Systems (MSCRS2016), 2016.10.10-13, Nagoya.
10. Systematic Exploration of Internal Conversion and Intersystem Crossing Pathways: Toward Prediction of Fluorescence Quantum Yields
Yu Harabuchi
International Symposium on Multi-scale Simulation of Condensed-phase Reacting Systems (MSCRS2016), 2016.10.10-13, Nagoya.
11. Static and Dynamical Electron Correlation Calculations of Large Systems Based on the Divide-and-Conquer Method
Masato Kobayashi
EMN Meeting on Computation and Theory 2016, 2016.10.10-14, Las Vegas, USA.
12. On-the-Fly Dynamics Study on the Photoisomerization Mechanism of Stilbene and Its Derivative
Tetsuya Taketsugu
Japan-France-Spain Joint Symposium on Theoretical and Computational Science of Complex Systems, 2016.10.26-28, Kyoto.
13. Ab Initio Approach to Photoreaction Dynamics
Tetsuya Taketsugu
Thai-Japan Symposium in Chemistry, 2016.11.15, Chiang Mai, Thailand.
14. Quantum Chemical Calculation Meets Informatics: Toward Application to Catalyst Development
Masato Kobayashi
Thai-Japan Symposium in Chemistry, 2016.11.15, Chiang Mai, Thailand.
15. Computational Spectroscopy beyond the Dipole Approximation
Takeshi Iwasa
Thai-Japan Symposium in Chemistry, 2016.11.15, Chiang Mai, Thailand.
16. A Theoretical Design of Catalyst Based on *h*-BN surface
Min Gao
Thai-Japan Symposium in Chemistry, 2016.11.15, Chiang Mai, Thailand.

17. 人工力誘起反応法：最近の応用例と今後の可能性
前田 理
IQCE 量子化学探索講演会 2016 「量子化学で探る化学の最先端」, 2016.11.19, 東京.
18. 反応経路自動探索法を用いた有機反応の機構解析と予測
前田 理
第9回有機触媒シンポジウム, 2016.12.1-2, 名古屋.
19. 触媒開発に理論化学は役に立つか？ 未知触媒と未知反応機構へのアプローチ
武次 徹也
住友化学講演会, 2016.12.8, 千葉.
20. 理論計算が拓く非白金燃料電池触媒探索の試み
武次 徹也
ポスト「京」重点課題5「エネルギーの高効率な創出、変換・貯蔵、利用の新規基盤技術の開発」第3回公開シンポジウム, 2016.12.15-16, 東京.
21. 大規模量子化学計算の基礎
小林 正人
第6回量子化学スクール, 2016.12.19-20, 岡崎.
22. 複雑化学反応経路ネットワークに適用し得る速度解析法の開発と反応予測
住谷 陽輔
北海道大学数学連携研究センター「クロスボーダーシンポジウム」, 2017.1.9, 札幌.
23. Automated Search for Minimum Energy Conical Intersection and Seam of Crossing Geometries: Application to Photoreactions
Yu Harabuchi
China-Japan-Korea Workshop on Theoretical and Computational Chemistry (CJK-WTCC-III), 2017.1.10-13, Daejeon, South Korea.
24. Ab Initio MD Study of Branching Reactions in the Excited-State Potential Energy Surface
Tetsuya Taketsugu
GAMESS7557SSEMag Palindromic Birthday Theory Symposium, 2017.1.15-18, Kauai, USA.
25. Automated Search for Internal Conversion and Intersystem Crossing Pathways: Application to Photoreactions
Yu Harabuchi
The 77th Okazaki Conference Series: International Symposium on Ultrafast Dynamics in Molecular and Material Sciences, 2017.3.6-8, Okazaki, Japan.
26. 反応経路自動探索 GRRM プログラムの最近の展開
前田 理
第7回NTChem ワークショップ, 2017.3.15, 東京.

27. データ科学を利用した量子化学計算結果の解析と触媒への応用
小林 正人
情報・データ科学との連携・融合による物性物理・量子化学の新展開, 2017.3.22-23, 神戸.

E. 外部資金の取得状況 (2016.4-2017.3)

武次 徹也

文部科学省・委託事業「元素戦略プロジェクト＜研究拠点形成型＞」(主任研究者)(代表 田中庸裕):

「実験と理論計算科学のインタープレイによる触媒・電池の元素戦略研究拠点」

科学技術振興機構・戦略的創造研究推進事業「低エネルギー、低環境負荷で持続可能なものづくりのための先導的な物質変換技術の創出(ACT-C)」(主たる共同研究者)(代表 澤村正也):

「量子シミュレーションに基づく C-H 結合不斉官能基化触媒の開発」

文部科学省・委託事業「ポスト「京」で重点的に取り組むべき社会的・科学的課題に関するアプリケーション開発・研究開発」(サブ課題実施者)(代表 岡崎進):

「エネルギーの高効率な創出, 変換・貯蔵, 利用の新規基盤技術の開発」

基盤研究(B)(代表):

「複合的因子を考慮した励起反応ダイナミクスの理論研究」

基盤研究(B)特設分野研究(代表):

「経路分岐概念の反応経路地図への導入と反応制御の試み」

文部科学省・概算要求特別経費(分担)(代表 長谷川靖哉):

「次世代省エネを指向した強発光性の希土類錯体ポリマー開発」

前田 理

科学技術振興機構・戦略的創造研究推進事業「CREST」(代表):

「反応経路自動探索法を基盤とする化学反応の理論設計技術」

分子科学研究奨励森野基金(代表):

「反応経路自動探索による化学反応機構の解明」

非営利活動法人量子化学探索研究所研究助成(分担):

「桂皮酸メチル誘導体のトランス→シス異性体を含む励起状態無輻射緩和過程の研究」

小林 正人

新学術領域研究(代表):

「感応性化学種が持つ中間的な電子構造とその反応に関する理論的研究」

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):

「化学反応における多元系のシナジー効果の評価と触媒探索への応用」

赤間 知子

若手研究 (B) (代表) :

「演算子変換による効率的で汎用的な新奇時間発展法の開発 : 3 項間漸化式法」

原 祐

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) :

「円錐交差データベースに基づく蛍光分子自動設計法の開発」

住谷 陽輔

特別研究員奨励費 (代表) :

「複雑反応経路網に適用し得る速度解析法の開発」

F. 受賞関係

前田 理

分子科学研究奨励森野基金 平成 28 年度分子科学研究奨励森野基金研究助成(2016.8.31)

「反応経路自動探索による化学反応機構の解明」

北海道大学研究総長賞奨励賞(2017.1.31)

高 敏

第 10 回分子科学討論会 優秀講演賞(2016.9.13-15)

「炭素ドープによる h-BN 表面活性領域拡大に関する理論的研究」

原 祐

第 19 回理論化学討論会 優秀講演賞(2016.5.23-25)

「光反応の反応経路自動探索 : 内部転換・項間交差・蛍光・りん光過程の包括的解析に向けて」

住谷 陽輔

第 19 回理論化学討論会 優秀講演賞(2016.5.23-25)

「複雑反応経路網上で起こる単分子解離反応の分岐比の厳密解」

高木 牧人

第 6 回 CSJ 化学フェスタ 2016 優秀ポスター発表賞(2016.11.14-16)

「反応経路自動探索法による炭素の結晶構造予測」

藤森 俊和

Poster Award, The 4th International Symposium on ALP Fostering Future Leaders to Open New Frontiers in Materials Science (2016.11.8-9)

“Automation of Large-Scale Quantum Chemical Calculations Based on the Divide and Conquer Method”

構 造 化 学 研 究 室

(現教員)

教 授 石森 浩一郎
准教授 内田 毅
助 教 竹内 浩
助 教 齋尾 智英
特任助教 北原 圭

(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や分子シャペロン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、タンパク質生合成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、高分解能溶液 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。

分子シャペロンはタンパク質の折りたたみや輸送など翻訳後のタンパク質の成熟の過程を助ける生体分子であり、基質タンパク質とのダイナミックな相互作用により機能する。我々は常磁性プローブを用いた NMR 手法の開発に取り組むとともに、それを活用した構造解析・ダイナミクス解析により、分子シャペロンの作用機序解明を目指す。また、生体内で mRNA の遺伝暗号を解読し、アミノ酸を重合させる反応を司るリボソームについて、その主要構成分子であるリボソーム RNA に対する独自の変異体作成技術を用いた機能解析を行っている。



図 1. クライオプローブ装着
600MHz NMR

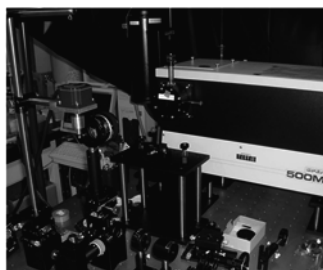


図 2. 共鳴ラマン測定装置



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. Investigation of the Redox-Dependent Modulation of Structure and Dynamics in Human Cytochrome *c*
M. Imai, T. Saio, H. Kumeta, T. Uchida, F. Inagaki, and K. Ishimori
Biochem. Biophys. Res. Commun., Vol. 469, 978-984 (2016).
2. Conformational Disorder of the Most Immature Cu, Zn-Superoxide Dismutase Leading to Amyotrophic Lateral Sclerosis
Y. Furukawa, I. Anzai, S. Akiyama, M. Imai, F. J. C. Cruz, T. Saio, K. Nagasawa, T. Nomura, and K. Ishimori
J. Biol. Chem., Vol. 291, 4144-4155 (2016).
3. Protein Oxidation Mediated by Heme-Induced Active Site Conversion Specific for Heme-Regulated Transcription Factor, Iron Response Regulator
C. Kitatsuji, K. Izumi, S. Nambu, M. Kurogochi, T. Uchida, S. Nishimura, K. Iwai, M. R. O'Brian, M. Ikeda-Saito, and K. Ishimori
Sci. Rep., Vol. 6, 18703 (2016).
4. Cytoplasmic Heme-Binding Protein (HutX) from *Vibrio cholerae* Is an Intracellular Heme Transport Protein for the Heme-Degrading Enzyme, HutZ
Y. Sekine, T. Tanzawa, Y. Tanaka, K. Ishimori, and T. Uchida
Biochemistry, Vol. 55, 884-893 (2016).
5. Amorphous Aggregation of Cytochrome *c* with Inherently Low Amyloidogenicity Is Characterized by the Metastability of Supersaturation and the Phase Diagram
Y. Lin, J. Kardos, M. Imai, T. Ikenoue, M. Kinoshita, T. Sugiki, K. Ishimori, Y. Goto, and Y. H. Lee
Langmuir, Vol. 32, 2010-2022 (2016).
6. Haem-Dependent Dimerization of PGRMC1/Sigma-2 Receptor Facilitates Cancer Proliferation and Chemoresistance
Y. Kabe, T. Nakane, I. Koike, T. Yamamoto, Y. Sugiura, E. Harada, K. Sugase, T. Shimamura, M. Ohmura, K. Muraoka, A. Yamamoto, T. Uchida, S. Iwata, Y. Yamaguchi, E. Krayukhina, M. Noda, H. Handa, K. Ishimori, S. Uchiyama, T. Kobayashi, and M. Suematsu
Nature Commun., Vol. 7, 11030 (2016).
7. Structural Characterization of Heme Environmental Mutants of CgHmuT that Shuttles Heme Molecules to Heme Transporters
N. Muraki, C. Kitatsuji, M. Ogura, T. Uchida, K. Ishimori, and S. Aono
Int. J. Mol. Sci., Vol. 17, 829 (2016).
8. Exploiting *E. coli* Auxotrophs for Leucine, Valine, and Threonine Specific Methyl Labeling of Large Proteins for NMR Applications
Y. R. Monneau, Y. Ishida, P. Rossi, T. Saio, S. R. Tzeng, M. Inouye, and C. G. Kalodimos
J. Biomol. NMR, Vol. 65, 99-108 (2016).

9. Energetic Mechanism of Cytochrome *c*-Cytochrome *c* Oxidase Electron Transfer Complex Formation under Turnover Conditions Revealed by Mutational Effects and Docking Simulation
W. Sato, S. Hitaoka, K. Inoue, M. Imai, T. Saio, T. Uchida, K. Shinzawa-Itoh, S. Yoshikawa, K. Yoshizawa, and K. Ishimori
J. Biol. Chem., Vol. 291, 15320-15331 (2016).
10. Redox-Dependent Dynamics in Heme-Bound Bacterial Iron Response Regulator (Irr) Protein
K. Kobayashi, M. Nakagaki, H. Ishikawa, K. Iwai, M. R. O'Brian, and K. Ishimori
Biochemistry, Vol. 55, 4047-4054 (2016).
11. Structural Basis for the Antifolding Activity of a Molecular Chaperone
C. Huang, P. Rossi, T. Saio, and C. G. Kalodimos
Nature, Vol. 537, 202-206 (2016).
12. Energetic Basis on Interactions Between Ferredoxin and Ferredoxin NADP⁺ Reductase at Varying Physiological Conditions
M. Kinoshita, J. Y. Kim, S. Kume, Y. Lin, K. H. Mok, Y. Kataoka, K. Ishimori, N. Markova, G. Kurisu, T. Hase, and Y. H. Lee
Biochem. Biophys. Res. Commun., Vol. 482, 909-915 (2017).
13. Dual Role of the Active-Center Cysteine in Human Peroxiredoxin 1: Peroxidase Activity and Heme Binding
Y. Watanabe, K. Ishimori, and T. Uchida
Biochem. Biophys. Res. Commun., Vol. 483, 930-935 (2017).
14. Structural Iron Chelators Inhibit the Heme-Degradation Reaction by HutZ from *Vibrio cholerae*
N. Dojun, Y. Sekine, K. Ishimori, and T. Uchida
Dalton Trans., Vol. 46, 5147-5150 (2017).
15. The Iron Chaperone Protein CyaY from *Vibrio cholerae* Is a Heme-Binding Protein.
T. Uchida, N. Kobayashi, S. Muneta, and K. Ishimori
Biochemistry, Vol. 56, 2425-2434 (2017).
16. Two Perturbations for Geometry Optimization of Off-Lattice Bead Protein Models.
H. Takeuchi
Mol. Inf., Vol. 36, 1600096 (2017).

B. 総説・解説・その他

1. トリガーファクターシャペロンによる動的基質認識の構造基盤
齋尾 智英
生化学, Vol. 88 (3), pp. 406-410 (2016).

C. 著書

1. Thermodynamics of Protein-protein Interactions Examined by Isothermal Titration Calorimetry
J. M. Kim, M. Kinoshita, T. Inui, G. Kurisu, Y. Goto, T. Hase, K. Ishimori, Y. H. Lee
Protein-Protein Interactions (PPIs): Types, Methods for Detection and Analysis, Ed. C. R. Montgomery, Chapter 4, 67-80, Nova Science Publishers, Inc., New York, USA (2016)
2. NMR Structural Biology Using Paramagnetic Lanthanide Probe
T. Saio, and F. Inagaki
Advanced Methods in Structural Biology, Eds. T. Senda, K. Maenaka, Chapter 17, 315-340, Springer Japan, Tokyo (2016).

D. 招待講演

1. Energetic Analysis of Interactions in Electron Transfer Complex between Cytochrome *c* and Cytochrome *c* Oxidase
Koichiro Ishimori
229th ECS Meeting, 2016.5.29-6.2, San Diego, USA
2. Functional and Structural Characterization of Heme Binding in Heme-Regulated Proteins
Koichiro Ishimori
9th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP-9), 2016.7.3-8, Nanjing, China
3. Structural Characterization of Electron Transfer Complex between Cytochrome *c* and Cytochrome *c* Oxidase in Respiratory Chain
Koichiro Ishimori
The 12th Hokkaido University – Nanjing University – NIMS/MANA Joint Symposium, 2016.7.29, Sapporo
4. トリガーファクターシャペロンによるタンパク質の折りたたみ補助の構造基盤
齋尾 智英
理工研究域公開セミナー, 2016.7.14, 金沢.
5. Visualizing Conformational Changes of MurD by Paramagnetic Lanthanide Probe.
Tomohide Saio
The 5th International Symposium on Drug Discovery and Design by NMR, 2016.8.29-30, 横浜.

E. 外部資金の取得状況 (2016.4–2017.3)

石森 浩一郎

基盤研究(B) (代表) :

「ミトコンドリア呼吸鎖における電子伝達複合体の動的構造解析と電子伝達制御機構の解明」

新学術領域研究（研究領域提案型）（代表）：

「複合化活性部位を有する金属酸化酵素における感応性化学種の制御とその設計」

内田 毅

基盤研究(C)（代表）：

「病原菌に特徴的な鉄の取り込みタンパク質に着目した新規な抗菌剤の開発」

基盤研究(B)（分担）：

「ミトコンドリア呼吸鎖における電子伝達複合体の動的構造解析と電子伝達制御機構の解明」

齋尾 智英

科学技術振興機構・戦略的創造研究推進事業「さがけ」（代表）：

「過渡的複合体を介したシャペロンネットワークの分子機構解明」

新学術領域研究（研究領域提案型）（代表）：

「NMR を主体としたタンパク質構造推移解析のための複合手法の開発と応用」

若手研究(B)（代表）：

「常磁性プローブを用いた呼吸鎖における電子伝達機構の解析」

基盤研究(B)（分担）：

「ミトコンドリア呼吸鎖における電子伝達複合体の動的構造解析と電子伝達制御機構の解明」

F. 受賞関係

瀧下 俊平

The 27th International Conference on Magnetic Resonance in Biological Systems Poster Prize (2016.8.25)

「Dynamic Structural Changes of a Multi-Domain Protein Probed by Paramagnetic NMR」

佐藤 航

第 54 回日本生物物理学会年会優秀ポスター賞 (2016.11.27)

「シトクロム *c*-シトクロム *c* 酸化酵素間の電子伝達複合体形成における脱水和の機能的意義」

小倉 麻梨子

第 6 回 CSJ 化学フェスタポスター賞 (2016.12.15)

「鉄過剰による細胞障害を防ぐ鉄濃度制御タンパク質 IRP とその制御因子ヘムの特異的な相互作用」

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、「動くものは魅力的」というキーワードのもと、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. 銅二核錯体一次元鎖が作る結晶へのエチレングスやエタングスの吸蔵と放出および錯体結晶内でのエタン分子の運動状態、2. 錯体結晶の非対称な一次元チャンネルなどにおけるプロトン伝導とプロトンポンプの研究、3. Cs-Mn-Fe シアノ錯体の電荷移動相転移、4. 両親媒性アゾベンゼン誘導体とオレイン酸からなる共結晶の青色光照射による散逸的かつ持続的な振動運動の研究、5. 電子スピン共鳴と核磁気共鳴を合体させた動的核分極 NMR 観測装置の構築と水中のベシクル表面近傍の水流動性研究への応用などを展開しました。

ここでは、例として5. の動的核分極 NMR 法を用いた水中のベシクル表面近傍の水の流動性の研究について紹介します。図2に示すように、卵黄レシチンを主成分とする直径約 150nm のベシクルに有機ラジカル分子を埋め込み、このスモールベシクルを緩衝液に分散して試料としました。磁場中でラジカル分子の ESR 共鳴周波数のマイクロ波を照射し続けると、ラジカルに接近してきた水分子の H-NMR 信号が増強されます。この増強度はラジカル近傍つまりベシクルの表面近傍の水分子の拡散運動の相関時間 τ_c によって変化します (つまりベシクル表面近傍の水の流動性によって変化する)。図3に示した、この水分子の H-NMR 信号の増強度のマイクロ波パワー依存性や、緩和現象の観測により、ベシクルの表面近傍の水分子の拡散運動の相関時間 τ_c 、つまり水の流動性を見積もることができます。観測結果から水分子の拡散運動の相関時間 τ_c は約 300ps と見積もられ、バルクの水の値 $\tau_c \sim 100\text{ps}$ に比べて、かなり長いことが示唆されました。また、ベシクルの直径が大きくなると τ_c は長くなる傾向にあることもわかりました。

計測する水の流動性の模式図

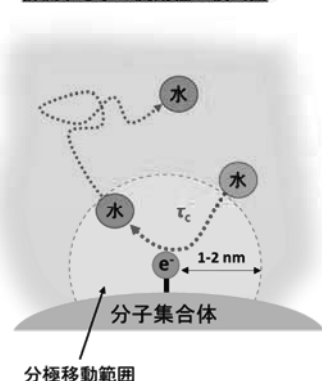


図1. 水分子の動的核分極機構の模式図

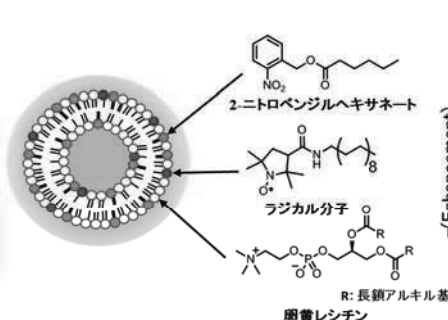


図2. 卵黄レシチンのベシクルの模式図

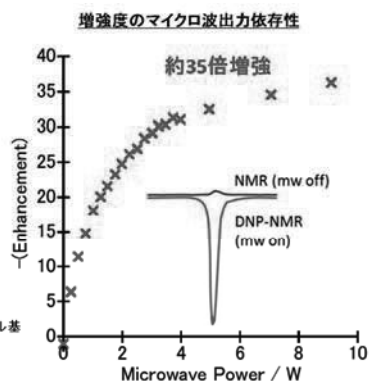


図3. 水分子の H-NMR 信号増強度のマイクロ波パワー依存性

A. 原著論文

1. Dissipative and Autonomous Square-Wave Self-Oscillation of a Macroscopic Hybrid Self-Assembly under Continuous Light Irradiation.
T. Ikegami, Y. Kageyama, K. Obara, and S. Takeda
Angew. Chem. Int. Ed., Vol. 55, 8239-8243 (2016).
2. A Cyanide-Bridged Magnetically Switchable Cage with Encapsulated Water Molecules.
R.-J. Wei, T. Shiga, G. N. Newton, D. Robinson, S. Takeda, and H. Oshio
Inorg. Chem., Vol. 55, 12114-12117 (2016).
3. Mechanism of Macroscopic Motion of Oleate Helical Assemblies: Cooperative Deprotonation of Carboxyl Groups Triggered by Photoisomerization of Azobenzene Derivatives.
Y. Kageyama, T. Ikegami, Y. Kurokome, and S. Takeda
Chem. Eur. J., Vol. 22, 8669-8675 (2016).

B. 総説・解説・その他

1. 運営に携わって（分子科学コミュニティだより）
武田 定
分子研レターズ, Vol. 73, pp. 40 (2016).
2. 分子機械が誘起する分子集合体の巨視的ダイナミクス
景山 義之
コロイドおよび界面化学部会ニュースレター, Vol. 41 (3), pp. 13-15 (2016).
3. 時空間的非対称性が鍵になる次世代超分子デバイス
景山 義之
化学と工業, Vol. 69 (9), pp. 736-737 (2016).
4. 自己秩序を形成して動き続ける生命のような分子集合体の創出
景山 義之
有機結晶化学部会ニュースレター, No.40, pp. 67-70 (2017).

D. 招待講演

1. Macroscopically Working Light-Powered Molecular Motor: Dissipative Self-Organization Resultant Oscillation
Yoshiyuki Kageyama
The 12th HU-NU-MINS/MANA Joint Symposium, 2016.7.29-31, Sapporo, Japan.
2. 生命をまねる—機械的性質と散逸秩序形成に挑む融合領域の化学—
景山 義之
京都大学化学研究所講演会, 2016.8.5, 宇治.

3. Macroscopically Working Artificial Molecular Motor: Steady and Autonomous Conversion of Light Energy to Mechanical Motion with Dissipative Self-Organization
Yoshiyuki Kageyama
International Symposium on Pure and Applied Chemistry 2016, 2016.8.15-18, Kuching, Malaysia.
4. 動きの階層性が生み出す分子集合体の秩序運動
景山 義之
群馬大学学府セミナー, 2016. 9.30, 桐生
5. Organized Motion of Macroscopic Molecular Assembly Comprised of Azobenzene Derivatives under Light Irradiation
Yoshiyuki Kageyama
HOKUDAI-NCTU International Joint Symposium on Nano, Opto and Bio Sciences, 2016.10.4-5, Sapporo, Japan.
6. 反強磁性ナノ粒子の表面磁気状態
武田 定
第 53 回 熱測定ワークショップ「ナノ粒子、ナノ構造体の熱測定」, 2016. 11. 29, 大阪.
7. ヘテロ集積分子集合体の方向性をもった遊泳
景山 義之
第 6 回 CSJ 化学フェスタ, 2016.11.14-16, 東京.

E. 外部資金の取得状況 (2016.4-2017.3)

武田 定

北海道大学 創成研究機構研究部特定研究部門プロジェクト (分担) :
「金属錯体によるガス分子分離・貯蔵システムの開発」

景山 義之

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) :
「方向性をもったヘテロ集積分子集合体の遊泳」

若手研究(B) (代表) :

「界面近傍の水と、そこから少し離れた水の運動状態を動的核分極NMR計測で比較する。」

日本科学協会・海外発表促進助成 (代表) :

F. 受賞関係

池上 智則

第 25 回有機結晶シンポジウム最優秀ポスター賞(2016.9.19)

「アゾベンゼン誘導体 - 脂肪酸混合結晶の青色光照射下での巨視的自励振動：パルミトリン酸を用いた場合」

第 67 回コロイドおよび界面化学討論会 優秀ポスター賞(2016.9.23)

「光で駆動されるアゾベンゼン誘導体・脂肪酸複合分子集合体の自励振動運動とその分子構造依存性」

固 体 化 学 研 究 室

(現教員)

准教授 原田 潤
助 教 高橋 幸裕

(旧教員)

教 授 稲辺 保 (平成 29 年 3 月 定年退職)
特任助教 長谷川 裕之 (平成 28 年 5 月転出、現 情報通信研究機構 有期研究員)

(研究概要)

分子結晶で注目される物性(導電性、磁性、誘電性など)の開拓を目指しているが、結晶としての機能発現のための新しい成分分子の設計、組み合わせとともに、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。

2016 年度で注目されるのは、数年前に新機軸としてスタートした「強誘電性有機イオン結晶の開拓」に関する研究成果が *Nature Chemistry* に掲載されたことである。今回対象とした結晶は球状の形態で極性をもつ有機カチオンと四面体型アニオンとによって構成されており、温度変化によって分子運動に由来する相転移を示す。その高温相は両イオンが等方的な回転運動を示し、柔粘性結晶と呼ばれる固体と液体の中間相となる。この柔粘性結晶相では結晶は極性を持たないが、温度低下によって相転移し、カチオンの配向がそろった極性結晶となる。この相の結晶は、分極方向が電場によって反転する強誘電体であることが見出された。

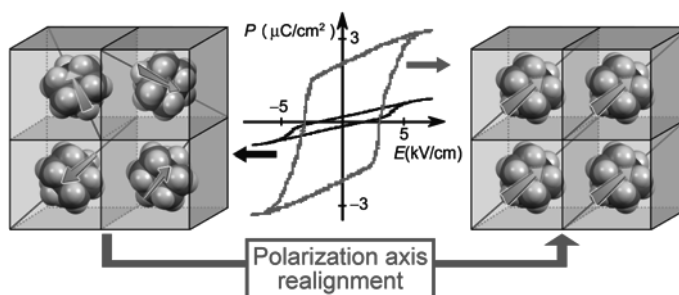


図 1. 分極自在な有機強誘電体

この物質がこれまでの有機強誘電体と比べて優れている点は、高温で対称性の高い立方晶系の構造を持つ柔粘性結晶相となるために、電場による分極処理(ポーリング)によって極性方向を三次元的に自在に変調できることである(図 1)。そのため、粉末試料でも単結晶と同じように大きな分極を示す。このタイプの強誘電結晶はデバイスへの応用に際して結晶の配向を揃える必要がないという利点を持ち、有機エレクトロニクス開拓に有用と考えられる。

有機結晶の接触ドーピングの研究では、アニオンラジカル塩 K-TCNQ へのホールドーピング、中性交互積層型 TCNQ 電荷移動錯体結晶表面の TTF 蒸気接触による TTF-TCNQ 薄膜形成の系統的研究について論文発表を行った。また、純粋に電荷注入が起こる組み合わせにおいて輸送特性が酸化還元特性に依存しないという特異な結果を得ており、さらに調査を進めている。

有機・無機ハイブリッドペロブスカイトについては、ヨウ化スズ系に対するハロゲン置換や異種金属置換について論文発表した。軸配位フタロシアニン導電体の π 共役系を縮小したポルフィリン系については、電解結晶成長による導電体作製の結果を発表している。さらに、平面型磁性錯体の構造・物性研究および接触ドーピングの研究も進めている。

A. 原著論文

1. Effect of Localized Spin Concentration on Giant Magnetoresistance in Molecular Conductor $\text{TPP}[\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2$
M. Ikeda, A. Kanda, H. Murakawa, M. Matsuda, T. Inabe, H. Tajima, and N. Hanasaki
J. Phys. Soc. Jpn., Vol. 85, 024713(1-9) (2016).
2. Charge Carrier Doping into the Peierls Insulator of the TCNQ Anion Radical Salt (TCNQ = 7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethane)
H. Kubota, Y. Takahashi, H. Hasegawa, T. Shimada, J. Harada, and T. Inabe
J. Phys. Chem. C, Vol. 120, 11545-11551 (2016).
3. High Magnetic Field Study on Giant Negative Magnetoresistance in the Molecular Conductor $\text{TPP}[\text{Cr}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2$
M. Ikeda, T. Kida, T. Tahara, H. Murakawa, M. Nishi, M. Matsuda, M. Hagiwara, T. Inabe, and N. Hanasaki
J. Phys. Soc. Jpn., Vol. 85, 064713(1-6) (2016).
4. Electrical properties of organic–inorganic hybrid tin bromide cubic perovskites: hole-doping and iodide substitution effects
H. Hasegawa, and T. Inabe
New J. Chem., Vol. 40, 7043-7047 (2016).
5. Directionally tunable and mechanically deformable ferroelectric crystals from rotating polar globular ionic molecules
J. Harada, T. Shimojo, H. Oyamaguchi, H. Hasegawa, Y. Takahashi, K. Satomi, Y. Suzuki, J. Kawamata, and T. Inabe
Nature Chem., Vol. 8, 946-952 (2016).
6. Fabrication of Conducting Thin Films on the Surfaces of 7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethane Single-Component and Charge-Transfer Complex Single Crystals: Nucleation, Crystal Growth, Morphology, and Charge Transport
Y. Takahashi, T. Mikasa, K. Hayakawa, S. Yokokura, H. Hasegawa, J. Harada, and T. Inabe
J. Phys. Chem. C, Vol. 120, 17537-17545 (2016).
7. The magnetoresistance effect in a conducting molecular crystal consisting of dicyano(phthalocyaninato)manganese(III)
M. Matsuda, G. Yoshida, J. Yamaura, T. Inabe, and H. Tajima
Dalton Trans., Vol. 46, 1892-1897 (2017).
8. Structural and transport properties of neutral radical crystals of Co^{III} (tmp)(CN)₂ (tmp = 5,10,15,20-tetramethylporphyrinato) and the CN-bridged polymer $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{tmp})(\text{CN})]_n$
M. Kurokawa, J. Fe. F. Jose-Larong, H. Hasegawa, Y. Takahashi, J. Harada, and T. Inabe
Dalton Trans., Vol. 46, 4422-4429 (2017).

9. Effective band gap tuning by foreign metal doping in hybrid tin iodide perovskites
H. Hasegawa, K. Kobayashi, Y. Takahashi, J. Harada, and T. Inabe
J. Mater. Chem. C, Vol. 5, 4048-4052 (2017).
10. Axially Ligated Phthalocyanine Conductors with Magnetic Moments
T. Inabe, and N. Hanasaki
Magnetochemistry, Vol. 3, 18(1-11) (2017).
11. Photochromism of Fulgide Crystals: From Lattice-Controlled Product Accumulation to Phase Separation
J. Harada, M. Taira, and K. Ogawa
Cryst. Growth. Des., Vol. 17, 2682-2687 (2017).

D. 招待講演

1. ヨウ化スズ系有機-無機ハイブリッド半導体 as-grown 単結晶の電子構造と電気物性
稲辺保
2016 年電子情報通信学会ソサイエティ大会, 2016.9.20-23, 札幌.
2. Directionally tunable and mechanically deformable ferroelectric crystals from rotating polar globular ionic molecules
Tamotsu Inabe
International Conference on Applied Crystallography, 2016.10.17-19, Houston, USA.
3. Unique Ferroelectricity Found in Organic Ionic Plastic Crystals
原田潤
The 12th Hokkaido University-Nanjing University-NIMS/MANA Joint Symposium, 2016.7.29, 札幌.
4. 柔粘性イオン結晶の示す特異な強誘電性
原田潤, 下条啓文, 大山口英明, 長谷川裕之, 高橋幸裕, 稲辺保
平成 28 年度物性研究所短期研究会「パイ電子系物性科学の最前線」, 2016.8.8-10, 柏.
5. Unique ferroelectric properties found in organic ionic plastic crystals
Jun Harada
AsCA2016 14th Conference of the Asian Crystallographic Association, 2016.12.4-7, Hanoi, Vietnam.

E. 外部資金の取得状況 (2016.4-2017.3)

稲辺 保

基盤研究(B) (代表) :

「化学的電荷注入による結晶表層電子機能開拓」

原田 潤

新学術領域研究（代表）：

「結晶中での極性芳香族分子の運動と制御による誘電機能の創出」

基盤研究(B)（代表）：

「柔粘性イオン結晶が拓く分子性強誘電結晶開発の新展開：結晶配向と分極方向の自在制御」

基盤研究(S)（分担）：

「固体電気化学プロセスから発現する新しいエネルギーおよび情報変換」

池谷科学技術振興財団 単年度研究助成（代表）：

「結晶配向自在制御可能な分子性強誘電結晶の開発」

高橋 幸裕

若手研究(B)（代表）：

「有機ヘテロ接合界面で生じる高密度電荷注入による機能」

住友電工グループ社会貢献基金 研究助成（代表）：

「有機固体表面をレアメタルの代替とする試み」

F. 受賞関係

大山口 英明

第 10 回分子科学討論会 2016 神戸 分子科学会優秀講演賞 (2016.11.1)

「特異な強誘電性を示す有機柔粘性イオン結晶の開発」

物質化学研究室

(現教員)

教授 佐田 和己

准教授 角五 彰

助教 小門 憲太

特任助教 平井 健二

特任助教 Arif Md. Rashedul Kabir (平成 28 年 10 月着任)

(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。

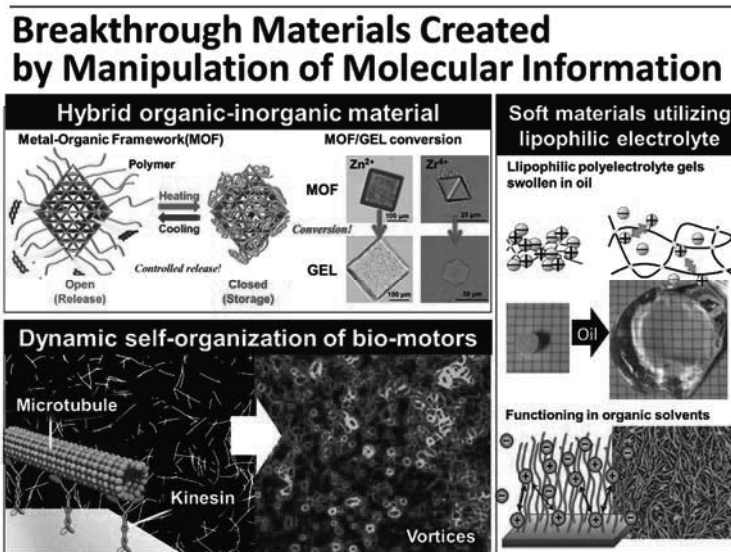
物質の“機能”はそれを構成する成分(原子・分子・分子集合体)とナノメートルからセンチメートルに至るまでのそれぞれのサイズ(階層)における構造によって制御されています。またその構成成分間の結合は地球の環境下(1気圧、298K)において複雑に分化しており、それらを自在に制御することで、複雑な混合物の構造・機能をデザインするための手法の確立が求められています。

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。



A. 原著論文

1. Mesogenic polyelectrolyte gels absorb organic solvents and liquid crystalline molecules
Y. Nishikori, K. Iseda, K. Kokado, and K. Sada
Polymers, Vol. 8, 148 (2016).
2. Construction and Gilding of Metal-Organic Frameworks and Microtubule Conjugates
M. Ito, T. Ishiwata, S. Anan, K. Kokado, D. Inoue, A. M. R. Kabir, A. Kakugo, and K. Sada
ChemistrySelect, Vol. 1, 5358-5362 (2016).
3. Buckling of microtubules on elastic media via breakable bonds
T. Afrin, A. M. R. Kabir, K. Sada, A. Kakugo, and T. Nitta
Biochem. Biophys. Res. Commun., Vol. 480, 132-138 (2016).
4. Sensing surface mechanical deformation using active probes driven by motor proteins
D. Inoue, T. Nitta, A. M. R. Kabir, K. Sada, J. P. Gong, A. Konagaya, and A. Kakugo
Nat. Commun., Vol. 7, 12557 (2016).
5. Mechanical oscillation of dynamic microtubule rings
M. Ito, A. M. R. Kabir, M. S. Islam, D. Inoue, S. Wada, K. Sada, A. Konagaya, and A. Kakugo
RSC Adv., Vol. 6, 69149-69155 (2016).
6. Enhanced dynamic instability of microtubules in a ROS free inert environment
M. S. Islam, A. M. R. Kabir, D. Inoue, K. Sada, and A. Kakugo
Biophys. Chem., Vol. 211, 1-8 (2016).
7. Lipophilic Ionomers with Bulky Ion-pairs and Effect of Counterion on Miscibility of the Ionomer Blends
M. Ohta, T. Ono, K. Kokado, A. Kakugo, and K. Sada
Macromol. Chem. Phys., Vol. 217, 433-444 (2016).
8. Nanoparticle Assemblies into Luminescent Dendrites in Shrinking Microdroplets.
T. Kojima, K. Hirai, Y. Zhou, P. Weerappuli, S. Takayama, and N. A. Kotov
Langmuir, Vol. 32, 12468-12475 (2016).

B. 総説・解説・その他

1. Cytoskeletal motor-driven active self-assembly in *in vitro* systems
A. T. Lam, V. VanDelinder, A. M. R. Kabir, H. Hess, G. D. Bachand, and A. Kakugo
Soft Matter, Vol. 12, pp. 988-997 (2016).
2. MOF と有機高分子を融合した新しいネットワーク高分子
小門 憲太, 佐田 和己
ネットワークポリマー, Vol. 37, pp. 88-98 (2016).

D. 招待講演

1. 多孔性結晶を基盤とした新しい高分子材料
小門 憲太
第 65 回高分子学会年次大会, 2016.5.25-27, 神戸.
2. 低極性溶媒中での解離を利用する機能性高分子の開発
佐田 和己
第 65 回高分子学会年次大会, 2016.5.25-27, 神戸.
3. Building Nanostructures of Semiconducting Materials by Coordination Assembly
Kenji Hirai
Energy Materials Nanotechnology Meeting on MOFs, 2016.6.14, Qingdao, China.
4. Buckling of microtubules on a 2D elastic medium
Akira Kakugo
Micro-and Nanomachines Chemical and Biological Nanomotors: MNM2016, 2016.6.29-7.1, Hannover, Germany.
5. 生体分子モーターを用いた動的自己組織化に関する研究
角五 彰
第 65 回高分子学会討論会, 2016.9.14-16, 横浜.
6. アクティブバイオマターを活用した新たな研究展開
角五 彰
16-1 バイオ・高分子研究会, 2016.9.16-17, 藤沢.
7. Mechanical deformation induced modulation of biochemical functions of microtubule
Akira Kakugo
第 6 回ソフトマター研究会, 2016.10.24-26, 札幌.
8. 配位結合で無機ナノ構造を組み立てる
平井 健二
第 5 回錯体化学若手の会勉強会・北海道支部会, 2016.11.11, 札幌.
9. アクティブマターを活用した分子ロボット開発
角五 彰
計測自動制御学会 SI 部門ソフトマテリアル応用部会研究会, 2016.12.14, 神戸.
10. Coordination Polymers for Semiconductor Nanofabrication
Kenji Hirai
Johannes Kepler University, Linz – Hokkaido University Joint Symposium, 2017.2.21, Linz, Austria.
11. Smart Polymeric Materials Derived from Porous Crystals
Kenta Kokado
Smart Coatings 2017, 2017.2.22-24, Orlando, U.S.A.

12. Anisotropically cross-Linked polymer gels from pillared-layer metal organic framework
Kazuki Sada
GelSympo2017, 2017.3.7-9, 習志野.
13. New Functional Polymer Materials Derived from Porous Crystals
Kenta Kokado
Energy Materials Nanotechnology on Polymer 2017, 2017.3.14-17, Auckland, New Zealand.
14. Porous Crystals as a Template of Network Polymers
Kenta Kokado
日本化学会第97 春季年会, 2017.3.16-19, 横浜

E. 外部資金の取得状況 (2016.4-2017.3)

佐田 和己

基盤研究(B) (代表) :

「超分子相互作用を用いた温度応答性高分子システムの開発」

新学術領域研究 (代表) :

「低分子の光反応と共役した光応答性高分子システムの開発」

角五 彰

基盤研究(B) (代表) :

「ソフトマテリアル表面を探索する自律走査型マルチアクティブプローブ法の開発」

挑戦的萌芽研究 (代表) :

「生体分子モーター群を自在に制御する基盤技術開発」

国際共同研究加速基金 (代表) :

「ソフトマテリアル表面を探索する自律走査型マルチアクティブプローブ法の開発」

国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) (代表) :

「革新的ロボット要素技術分野/生体分子を用いたロボットの研究開発」

新学術領域研究 (分担) :

「アメーバ型分子ロボット実現のための要素技術開発とその統合」

小門 憲太

若手研究(B) (代表) :

「結晶架橋法を用いた新奇なネットワーク高分子の構築」

基盤研究(B) (分担) :

「超分子相互作用を用いた温度応答性高分子システムの開発」

村田学術振興財団研究助成 (代表) :

「精密ネットワーク高分子を用いた高効率光捕集機能の開拓」

旭硝子財団研究助成（代表）：
「超分子錯体形成を駆動力とする凝集誘起型発光現象の探索」

クリタ水・環境科学振興財団研究助成（代表）：
「2次元ポリマーを用いた精密分離膜の創製」

平井 健二
若手研究(B)（代表）：
「配位高分子の犠牲鋳型法による無機酸化物のマルチスケール構造制御」

村田学術振興財団 研究助成（代表）：
「量子ドットの異方的架橋による2次元規則配列の創出」

一樹工業技術奨励会 研究助成金（代表）：
「CdS/Graphene コンポジットナノワイヤによる可視光 CO₂還元」

Arif Md. Rashedul Kabir
若手研究(B)（代表）：
「Compression stress induced deformation of microtubule on an elastic medium」

伊藤 正樹
特別研究員奨励費
「モータータンパク質の自己集合能を基盤とするMOF複合体集積法の構築」

山田 泰平
特別研究員奨励費
「非極性溶媒中での静電反発をトリガーとしたポリペプチドの可溶化と高次構造制御」

F. 受賞関係

佐田 和己
平成27年度高分子学会賞 (2016.5.26)
「低極性溶媒中での解離を利用する機能性高分子の開発」

角五 彰
平成28年度高分子学会学術賞 (2016.9.15)
「生体分子モーターを用いた動的自己組織化に関する研究」

小門 憲太
Wiley-VCH Young Talents in Polymer Science (2016.1.15)

日本化学会第96春季年会優秀講演賞(学術) (2016.4.13)
「結晶架橋法を用いた異方伸縮材料の開発」

平成27年度高分子研究奨励賞 (2016.5.26)
「超分子自己組織化を駆使したポリマーネットワーク構築法の開発」

平成 28 年度日本化学会北海道支部奨励賞 (2017.1.18)
「多孔性結晶から創り出す新しい機能性高分子材料」

Tanjina Afrin

第 67 回コロイドおよび界面化学討論会優秀ポスター賞 (2016.9.23)
「Biomolecular Motor Protein-based Cargo Transportation along Mechanically Deformed Microtubule In Vitro」

山田 泰平

第 67 回コロイドおよび界面化学討論会若手口頭講演賞 (2016.10.28)
「親油性イオン対を疎水部とする両親媒性分子の形成する分子集合体の解離制御」

大浦 剛

第 6 回 CSJ 化学フェスタポスター発表賞 (2016.12.15)
「多様な発光性構成要素を設定できる結晶架橋ゲル」

町田 崇

第 65 回高分子年次大会優秀ポスター賞 (2016.5.28)
「固液転移制御可能な凝集誘起型発光分子の開発」

齋藤 あい

高分子学会第 51 回北海道支部研究発表会最優秀講演賞 (2017.1.19)
「枯渇力が誘起する微小管集団運動の挙動」

GelSympo 2017 Best Student Soft Matter Poster Award (2017.3.9)

「Role of concentration of microtubule and a depletant in the emergence of collective motion of microtubules driven by kinesins」

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・磁氣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氣的相互作用が生じ、その結果、興味ある様々な磁氣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、12 相構造を持つペロブスカイト型酸化物 $12\text{L-Ba}_4\text{LnMn}_3\text{O}_{12-\delta}$ (Ln = ランタノイド; $\text{M} = \text{Mn}$) の新規合成を行い、その結晶構造と磁氣的性質を明らかにした。この物質は以前に当研究室ではじめて見出された $12\text{L-Ba}_4\text{LnMn}_3\text{O}_{12}$ ($\text{M} = \text{Ru, Ir}$) と同型の結晶構造を持ち、放射光による XANES 測定、TOF 中性子回折測定により Mn , Ln イオンの酸化状態や酸素欠損の存在を明らかにした。この化合物中で Mn イオンは Mn_3O_{12} クラスターを形成しており、このクラスター内の強い M イオン間磁氣的相互作用(反強磁性的)によって非キュリーワイス的な磁化率の温度依存性を示す。さらに、低温ではクラスター間、クラスターと Ln イオン (**4f** 電子)間の磁氣的相互作用が働いて磁気転移を起こし、その転移温度や磁気秩序状態は Ln イオンごとに大きく変化することが明らかになった。

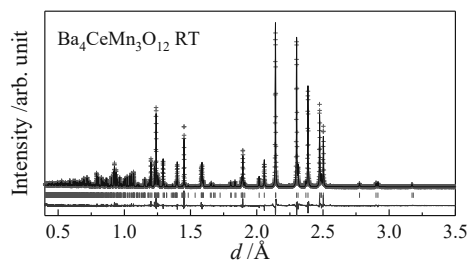


Fig. 1 $12\text{L-Ba}_4\text{CeMn}_3\text{O}_{12-\delta}$ の
中性子回折プロファイル

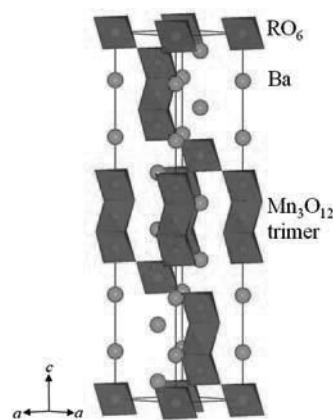


Fig. 2 $12\text{L-Ba}_4\text{LnMn}_3\text{O}_{12-\delta}$ の
結晶構造

A. 原著論文

1. Structures and Magnetic Properties of New Fluorite-related Quaternary Rare Earth Oxides LnY_2TaO_7 and $\text{LaLn}_2\text{RuO}_7$ (Ln = rare earths).
Y. Hinatsu and Y. Doi
J. Solid State Chem., Vol. 233, 37–43 (2016).
2. Crystal Structures and Magnetic Properties of Iron Borates Containing Lanthanides $\text{Sr}_6\text{LnFe(BO}_3)_6$ (Ln = La, Pr, Nd, Sm–Lu).
H. Inoue, Y. Doi, and Y. Hinatsu
J. Alloys Compd., Vol. 681, 115–119 (2016).
3. Magnetic Interactions in New Fluorite-related Rare Earth Oxides $\text{LnLn}'_2\text{RuO}_7$ (Ln, Ln' = rare earths).
Y. Hinatsu and Y. Doi
J. Solid State Chem., Vol. 238, 214–219 (2016).
4. Chemical Vapor Deposition of NbS_2 from a Chloride Source with H_2 Flow: Orientation Control of Ultrathin Crystals Directly Grown on SiO_2/Si Substrate and Charge Density Wave Transition.
T. Yanase, S. Watanabe, M. Weng, M. Wakeshima, Y. Hinatsu, T. Nagahama, and T. Shimada
Cryst. Growth Des., Vol. 16, 4467–4472 (2016).
5. Synthesis of new fluorite-related rare earth oxides $\text{LnLn}'_2\text{MO}_7$ (Ln, Ln' = rare earths; M = Nb, Sb, Ta), their structures and magnetic properties by calorimetry measurements.
Y. Hinatsu and Y. Doi
J. Therm. Anal. Calorim., Vol. 127, 749–754 (2017).
6. Magnetic Moments and Ordered States in Pyrochlore Iridates $\text{Nd}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ and $\text{Sm}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ Studied by Muon-Spin Relaxation.
R. Asih, N. Adam, S. S. Mohd-Tajudin, D. P. Sari, K. Matsuhira, H. Guo, M. Wakeshima, Y. Hinatsu, T. Nakano, Y. Nozue, S. Sulaiman, M. I. Mohamed-Ibrahim, P. K. Biswas, and I. Watanabe
J. Phys. Soc. Jpn., Vol. 86, 024705-1-7 (2017).
7. Magnetic Properties of the Melilite-Type Oxysulfide $\text{Sr}_2\text{MnGe}_2\text{S}_6\text{O}$: Magnetic Interactions Enhanced by Anion Substitution.
T. Endo, Y. Doi, M. Wakeshima, K. Suzuki, Y. Matsuo, K. Tezuka, T. Ohtsuki, Y.J. Shan, and Y. Hinatsu
Inorg. Chem., Vol. 56, 2459–2466 (2017).
8. Magnetic interactions in rhenium-containing rare earth double perovskites $\text{Sr}_2\text{LnReO}_6$ (Ln=rare earths).
A. Nishiyama, Y. Doi, and Y. Hinatsu
J. Solid State Chem., Vol. 248, 134–141 (2017).

9. Magnetic Interactions in Praseodymium Ruthenate Pr_3RuO_7 with Fluorite-related Structure.
M. Inabayashi, Y. Doi, M. Wakeshima, and Y. Hinatsu
J. Solid State Chem., Vol. 250, 100-106 (2017).
10. Studies on phase transition temperature of rare earth niobates Ln_3NbO_7 (Ln = Pr, Sm, Eu) with orthorhombic fluorite-related structure.
Y. Hinatsu and Y. Doi
Solid State Sci., Vol. 68, 19-24 (2017).

D. 招待講演

1. 希土類複合酸化物の多彩な構造とその磁氣的性質
日夏 幸雄
長岡技術科学大学特別講演会, 2016.9.30, 長岡.
2. メスバウア分光と電子常磁性共鳴
日夏 幸雄
先端物性共用ユニットキックオフミーティング, 2016.10.31, 札幌.

E. 外部資金の取得状況 (2016.4-2017.3)

日夏 幸雄

基盤研究(C) (代表) :

「ペロブスカイトを基本構造に持つ希土類複合酸化物の結晶構造とその磁氣的性質」

分島 亮

基盤研究(C) (代表) :

「2次元正方格子をとる遷移金属オキシカルコゲナイドの電子物性」

土井 貴弘

基盤研究(C) (代表) :

「アニオン置換を中心とした新規メリライト化合物の合成と物性制御」

錯体化学研究室

(現教員)

教授 加藤 昌子

准教授 小林 厚志

助教 吉田 将己

助教 W. M. C. Sameera (国際連携機構 ISP 助教、平成 28 年 8 月 着任)

(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、 $\pi\pi$ 相互作用、疎水性相互作用、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に取り組んでいる。最近では、外部刺激に応答して色とスピン状態等の諸物性を連動して変化させる金属錯体の開発 (図 1) に成功した。次世代発光材料として注目を集めている発光性銅(I)錯体では、強発光性獲得に向けた分子科学的要因を明確化しつつ (図 2)、容易な発光色制御法として蒸気曝露による発光色変換現象 (図 3) などを見出している。金属錯体のユニークな電気化学的性質や反応性にも注目し、白金錯体の多段階エレクトロクロミズムやレドックス活性配位子を含む金属錯体の特異な電子状態発現に向けて研究を展開している。また近年のエネルギー問題に対する有効なアプローチとして、光エネルギー変換系の構築を指向し、メゾスコピック領域における機能性錯体分子の自己集積化研究や無機半導体ナノクラスターとの融合研究も推進中である (図 4)。

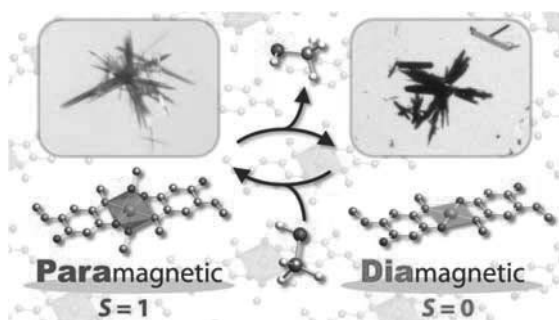


図 1. 蒸気曝露で色とスピン状態を連動して変化させるバイポクロミック Ni(II)錯体

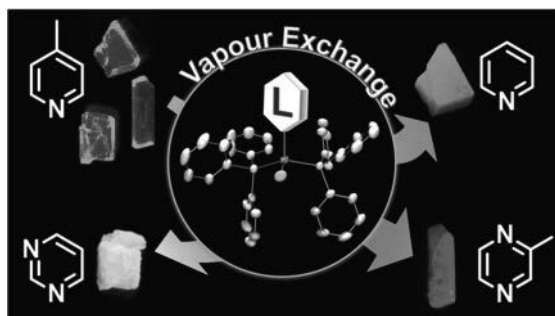
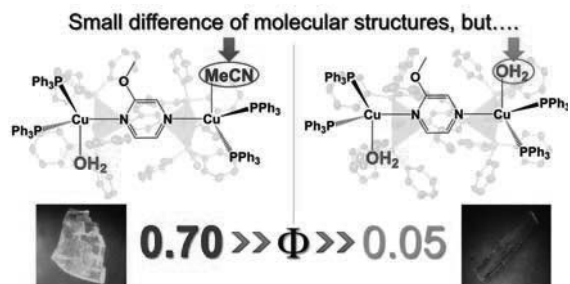


図 3. 蒸気曝露で発光色を幅広く変化させる Cu(I)錯体



Large difference of emission quantum yield

図 2. 励起状態の構造ひずみを抑える「分子くさび効果」で強発光を達成した Cu(I)錯体

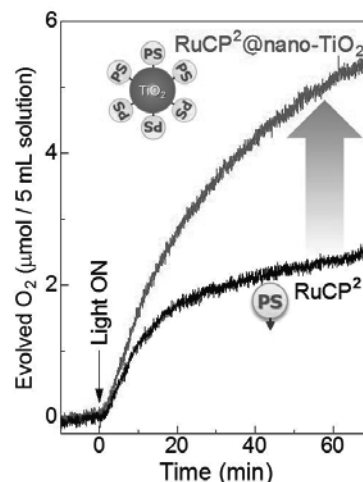


図 4. Ru(II)錯体を固定化したナノ増感剤による光酸素発生

A. 原著論文

1. Photocatalytic Water Oxidation Driven by Functionalized Ru(II) Photosensitizers: Effects of Molecular Charge and Immobilization of Molecular Photosensitizer
A. Kobayashi, S. Furugori, M. Yoshida, and M. Kato
Chem. Lett., Vol. 45, 619–621 (2016).
2. Core-Structure-Dependent Luminescence of Thiolato-Bridged Copper(I) Cluster Complexes
K. Shimada, A. Kobayashi, Y. Ono, H. Ohara, T. Hasegawa, T. Taketsugu, E. Sakuda, S. Akagi, N. Kitamura, and M. Kato
J. Phys. Chem. C, Vol. 120, 16002–16011 (2016).
3. Systematic Introduction of Aromatic Rings to Diphosphine Ligands for Emission Color Tuning of Dinuclear Copper(I) Iodide Complexes
Y. Okano, H. Ohara, A. Kobayashi, M. Yoshida, and M. Kato
Inorg. Chem., Vol. 55, 5227–5236 (2016).
4. Colour Tuning by the Stepwise Synthesis of Mononuclear and Homo- and Hetero-dinuclear Platinum(II) Complexes Using a Zwitterionic Quinonoid Ligand
P. Kar, M. Yoshida, A. Kobayashi, L. Routaboul, P. Braunstein, and M. Kato
Dalton Trans., Vol. 45, 14080–14088 (2016).
5. Proton-Switchable Vapochromic Behaviour of a Platinum(II)-Carboxy-Terpyridine Complex
A. Kobayashi, S. Oizumi, Y. Shigeta, M. Yoshida, and M. Kato
Dalton Trans., Vol. 45, 17485–17494 (2016).
6. Construction of Pt-Ni Nanocomposites from Pt-Ni Multinuclear Complexes on Gold(111) Surface and Their Electrocatalytic Activity for Methanol Oxidation
H.-X. Zhang, Y. Okawa, M. Kato, Y. Sasaki, and K. Uosaki
J. Electroanal. Chem., Vol. 781, 41–47 (2016).
7. Reduction in Crystal Size of Flexible Porous Coordination Polymers Built from Luminescent Ru(II)-metalloligands
E. Saitoh, A. Kobayashi, M. Yoshida, and M. Kato
Cryst. Growth Des., Vol. 16, 7051–7057 (2016).
8. Aggregation-Enhanced Photocatalytic H₂ Evolution Activity of Photosensitizing Cadmium Selenide Quantum Dots and Platinum Colloidal Catalysts
K. Sawaguchi-Sato, A. Kobayashi, M. Yoshida, and M. Kato
J. Photochem. Photobiol. A: Chem., Vol. 335, 182–189 (2017).
9. Functional-Group-Tolerant, Silver-Catalyzed N–N Bond Formation by Nitrene Transfer to Amines
L. Maestre, R. Dorel, O. Pablo, I. Escofet, W. M. C. Sameera, E. Álvarez, F. Maseras, M. M. Diaz-Requejo, A. M. Echavarren, and P. J. Pérez
J. Am. Chem. Soc., Vol. 139, 2216–2223 (2017).

10. Effect of Water Coordination on Luminescent Properties of Pyrazine-Bridged Dinuclear Cu(I) Complexes
A. Kobayashi, R. Arata, T. Ogawa, M. Yoshida, and M. Kato
Inorg. Chem., Vol. 56, 4280–4288 (2017).
11. Methanol-Triggered Vapochromism Coupled with Solid-State Spin Switching in a Nickel(II)-Quinonoid Complex
P. Kar, M. Yoshida, Y. Shigeta, A. Usui, A. Kobayashi, T. Minamidate, N. Matsunaga, and M. Kato
Angew. Chem. Int. Ed., Vol. 56, 2345–2349 (2017).
12. Development of Ion-Conductive and Vapoluminescent Porous Coordination Polymers Composed of Ruthenium(II) Metalloligand
A. Watanabe, A. Kobayashi, E. Saitoh, Y. Nagao, S. Omagari, T. Nakanishi, Y. Hasegawa, W. M. C. Sameera, M. Yoshida, and M. Kato
Inorg. Chem., Vol. 56, 3005–3013 (2017).
13. Luminescent Re(I) Carbonyl Complexes as Trackable PhotoCORMs for CO Delivery to Cellular Targets
I. Chakraborty, J. Jimenez, W. M. C. Sameera, M. Kato, and P. K. Mascharak
Inorg. Chem., Vol. 56, 2863–2873 (2017).
14. Reversible Luminescent Colour Changes of Mononuclear Copper(I) Complexes Based on Ligand Exchange Reactions by N-heteroaromatic Vapours
H. Ohara, T. Ogawa, M. Yoshida, A. Kobayashi, and M. Kato
Dalton Trans., Vol. 46, 3755–3760 (2017).
15. Emission Tuning of Luminescent Copper(I) Complexes by Vapor-Induced Ligand Exchange Reactions
T. Hasegawa, A. Kobayashi, H. Ohara, M. Yoshida, and M. Kato
Inorg. Chem., Vol. 56, 4928–4936 (2017).

B. 総説・解説・その他

1. Stimuli-Responsive Luminescent Copper(I) Complexes for Intelligent Emissive Devices
A. Kobayashi, and M. Kato
Chem. Lett., Vol. 46, 154–162 (2017).

D. 招待講演

1. Luminescent Copper(I) Complexes Exhibiting Chromic Phenomena
Masako Kato
42nd International Conference on Coordination Chemistry, 2016.7.3-8, Brest, France.

2. Luminescent Copper(I) Complexes Exhibiting Chromic Phenomena
Masako Kato
12th Hokkaido University-Nanjing University Joint Symposium, 2016.7.29-30, 札幌.
3. Cyclometalated Platinum Complexes Exhibiting Luminescence and Chromic Phenomena
Masako Kato
The 3rd Japan-Taiwan-Singapore-Hong Kong Quadrilateral Symposium on Coordination Chemistry, 2016.8.4-5, Taipei, Taiwan.
4. Important effect of the surface defect level on CdSe quantum dot for photocatalytic hydrogen evolution
Kana Sawaguchi
International Symposium on Pure and Applied Chemistry 2016, 2016.8.15-18, Kuching, Malaysia.
5. Ru(II)-Photosensitizer-Immobilized TiO₂ Photocatalyst: Interfacial Charge Separation for Water Oxidation and Reduction
Atsushi Kobayashi
The 1st Japan-Australia Joint Symposium on Coordination Chemistry, 2016.9.9-10, Fukuoka.
6. 環境感応型発光性クロミック金属錯体の新展開
加藤 昌子
日本分析学会第65年会, 2016.9.14-16, 札幌.
7. Stimuli-Responsive Metal Complexes Exhibiting Chromic Phenomena
Masako Kato
NIMS/ MANA Seminar, 2017.1.17, Tsukuba, Japan.
8. 電気や蒸気で色を変える金属錯体
吉田 将己
第17回北大若手研究者交流会, 2017.1.20, 札幌.
9. 光機能性ソフトクリスタルの現状と未来展望
加藤 昌子
日本化学会第97回春季年会, 2017.3.16-19, 横浜.

E. 外部資金の取得状況 (2016.4-2017.3)

加藤 昌子

新学術領域研究 (代表) :

「元素活用型ハイブリッド光水素発生系の構築」

特別研究員奨励費 (受入研究者) :

「ダブルデッカー型発光白金 (II) 錯体フレームワークの構築とクロミック応答性」

受託研究費（代表）：
「機能物性およびエネルギー関連化学分野に関する学研究動向-革新的機能物性物質の創成に向けて-」

小林 厚志

基盤研究(C)（代表）：
「発光性配位高分子ナノ結晶の励起エネルギーダイナミクスの研究」

公益財団法人 稲盛財団研究助成金：
「プロトン伝導性を可視化する発光性配位高分子ナノ結晶の創出」

公益財団法人 島津科学技術振興財団研究開発助成金：
「相対湿度の三次元可視化のための発光性ナノ集積体の創出」

公益財団法人 村田学術振興財団研究助成：
「正孔の迅速拡散に立脚した新しい太陽光水分解セルの開発」

吉田 将己

若手研究(B)（代表）：
「光応答性錯体の自己集積に基づく多重スイッチング材料の創製」

公益財団法人 村田学術振興財団研究助成：
「金属間結合の形成・開裂により駆動される超分子集積体の電子物性制御」

澤口 加奈

特別研究員奨励費（代表）：
「人工光合成を指向した量子ドット光増感剤の表面機能化研究」

小川 知弘

特別研究員奨励費（代表）：
「遅延蛍光性亜鉛錯体を用いた強発光性イオン液体の創製」

F. 受賞関係

加藤 昌子

2016 年「貴金属に関わる研究助成金」奨励賞(2017.3.31)

小林 厚志

北海道大学 エクセレントティーチャーズ(2016.9.2)

北海道大学 研究総長賞 奨励賞(2017.1.31)

Outstanding Reviewers for Dalton Transactions in 2016 (2017.2.24)

古郡 想悟

錯体化学第 66 回討論会ポスター賞(2016.9.11)

「光増感膜を固定化したナノ光触媒による水の光酸化・還元触媒反応」

澤口 加奈

平成 28 年度北海道大学大塚賞(2017.3.22)

分析化学研究室

(現教員)

教授 喜多村 昇

准教授 三浦 篤志

助教 藤井 翔

(旧教員)

助教 石坂 昌司 (～2011.9, 現 広島大学大学院理学研究科化学専攻・教授)

准教授 坪井 泰之 (～2013.9, 現 大阪市立大学大学院理学研究科化学専攻・教授)

助教 作田 絵里 (～2014.12, 現 長崎大学大学院工学研究科物質化学部門・准教授)

(研究概要)

分析化学研究室においては『光・レーザー』や『微小空間』をキーワードに、『単一微粒子 (コロイド・エアロゾル微粒子, マイクロ・ナノバブル) の化学』、『微小空間を対象とした分光計測』、『有機・遷移金属錯体の光物性』、『タンパク質のレーザー誘起結晶化』等の研究を行っている。分析化学研究室の研究の特徴の一つは、顕微鏡下においてレーザー光を試料に照射することにより、微小空間 (マイクロメートルサイズ・サブピコ～ピコリットル) に摂動を与えるとともに、その微小空間を狙って *in situ* 分光 (吸収・発光・ラマン)・電気化学計測を行う点である。また、時間分解分光計測も行っており、時間 (ns～ps)・空間 (μm) 分解計測も研究の特徴である。これらの手法を駆使することにより、微小空間における新規な現象の探索と解明を行っている。一例として、i) 溶液の光熱誘起相分離, ii) 単一油滴形成, iii) 周囲の溶液から油滴への溶質の液・液抽出, iv) 抽出された単一油滴中の溶質の検出の各ステップを全てレーザー光で行うことができる研究に成果をあげて BCSJ 賞を受賞し、同誌のカバーピクチャーとして採用されている。本手法を更に発展させ、レーザー光により『単一分子』を同時に抽出・検出することのできる究極的な分析・計測法へと展開させている。また、固体基板への集光赤外レーザー光照射により生成するマイクロバブルを利用した、マイクロメートルサイズの異方性材料の空間集積化にも成果をあげている。

上記の『マイクロ化学』に関する研究のほか、新規遷移金属錯体に関する研究も積極的に展開している。例えば、Fig. 1 に示した新規ルテニウム(II)錯体は類似錯体の中で例がない強発光 (発光量子収率 = 0.29) と長励起寿命 (8.7 μs) を併せ持つユニークな光物性を示すことを明らかにしている。また、Fig. 2 に示したターミナル配位子として 3,5-ジニトロ安息香酸 (3) を 6 つもつ正八面体型 Mo(II)₆ 核クラスター錯体 ([Mo₆Br₈(3)₆]²⁻) は電気化学的に一段階可逆 6 電子還元を示すことを明らかにしている。分子系において一段階多電子移動を示す化合物は極めて稀であることから、今後、光化学的应用を含めた多電子酸化還元触媒系への展開が期待される。

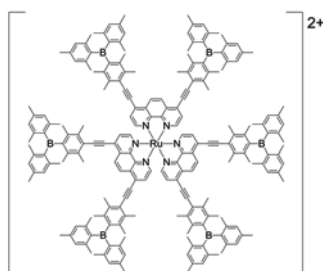
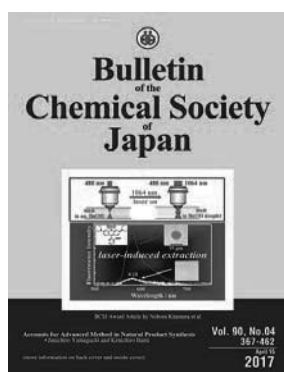


Fig. 1 アリールホウ素置換ルテニウム(II)錯体の構造

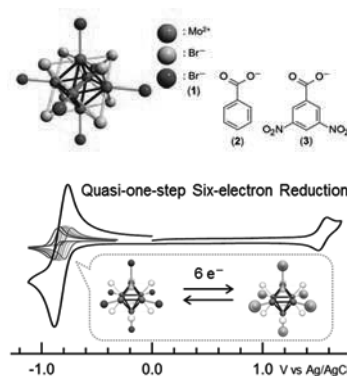


Fig. 2 [Mo₆Br₈L₆]²⁻ の構造と [Mo₆Br₈(3)₆]²⁻ のサイクリックボルタモグラム

A. 原著論文

1. Photoluminescence Materials Based on PMMA and Highly-Emissive Octahedral Molybdenum Metal Cluster.
O. A. Efremova, K. A. Brylev, Y. A. Vorotnikov, L. Vejsadová, M. A. Shestopalov, P. Topham, S.-J. Kim, N. Kitamura, and A. J. Sutherland
J. Mater. Chem. C, Vol. 4, 497-503 (2016).
2. Luminescent Copper(I) Complexes with Halogen-Bridged Dimeric Core.
K. Tsuge, Y. Chisina, H. Hashiguchi, Y. Sasaki, M. Kato, S. Ishizaka, and N. Kitamura
Coord. Chem. Rev., Vol. 306, 636-651 (2016).
3. Near-Infrared Laser-Induced Temperature Elevation in Optically-Trapped Aqueous Droplets in Air.
S. Ishizaka, J. Ma, T. Fujiwara, K. Yamauchi, and N. Kitamura
Anal. Sci., Vol. 32, 425-430 (2016).
4. Core-Structure-Dependent Luminescence of Thiolate-Bridged Copper(I) Cluster Complexes.
K. Shimada, A. Kobayashi, H. Ohara, T. Hasegawa, Y. Ono, T. Taketsugu, E. Sakuda, S. Akagi, N. Kitamura, and M. Kato
J. Phys. Chem. C, Vol. 120, 16002-16011 (2016).
5. On the Synthesis and Characterization of Luminescent Hybrid Particles: Mo₆ Metal Cluster Complex/SiO₂.
Y. A. Vorotnikov, O. A. Efremova, N. A. Vorotnikova, K. A. Brylev, M. V. Edeleva, A. R. Tsygankova, A. I. Smolentsev, N. Kitamura, Y. V. Mironov, and M. A. Shestopalov
RSC Adv., Vol. 2016, 43367-43375 (2016).
6. Effects of Syndiotacticity on the Dynamic and Static Phase Separation Properties of Poly(*N*-isopropylacrylamide) Aqueous Solution.
T. Tada, T. Hirano, K. Ute, Y. Katsumoto, T. Asoh, T. Shoji, N. Kitamura, and Y. Tsuboi
J. Phys. Chem. B, Vol. 120, 7724-7730 (2016).
7. Synthetic Tuning of Redox, Spectroscopic, and Photophysical Properties of {Mo₆I₈}⁴⁺-Core Cluster Complexes by Terminal Carboxylate Ligands.
M. A. Mikhailov, K. A. Brylev, P. A. Abramov, E. Sakuda, S. Akagi, A. Ito, N. Kitamura, and M. N. Sokolov
Inorg. Chem., Vol. 55, 8437-8445 (2016).
8. Rapid Phase Separation in Aqueous Solution of Temperature-Sensitive Poly(*N,N*-diethylacrylamide).
M. Matsumoto, R. Wakabayashi, T. Tada, T. Asoh, T. Shoji, N. Kitamura, and Y. Tsuboi
Macromol. Chem. Phys., Vol. 217, 2576-2583 (2016).

9. Octahedral Molybdenum Cluster Complexes with Aromatic Sulfonate Ligands.
O. A. Efremova, Y. A. Vorotnikov, K. A. Brylev, N. A. Vorotnikova, I. N. Novozhilov, N. V. Kuratieva, M. V. Edeleva, D. M. Benoit, N. Kitamura, Y. V. Mironov, M. A. Shestopalov, and A. J. Sutherland
Dalton Trans., Vol. 45, 15427-15435 (2016).
10. Novel Synthesis of a Four-Electron-Reduced Ruthenium(II) NADH-Type Complex under Water-Gas-Shift Reaction Conditions.
H. Ohtsu, S. Fujii, K. Tsuge, and K. Tanaka
Dalton Trans., Vol. 45, 16130-16133 (2016).
11. Quasi-One-Step Six-Electron Electrochemical Reduction of Octahedral Hexanuclear Molybdenum(II) Cluster.
S. Fujii, T. Horiguchi, S. Akagi, and N. Kitamura
Inorg. Chem., Vol. 55, 10259-10266 (2016).
12. Rapid and Reversible Photoinduced Switching of a Rotaxane Crystal.
K.-J. Chen, Y.-C. Tsai, Y. Suzaki, K. Osakada, A. Miura, and M. Horie
Nat. Commun., Vol. 7, 13321-13327 (2016).
13. Highly Sensitive Detection of Organic Molecules in a Poly(*N*-isopropylacrylamide) Microassembly Formed by Plasmonic Optical Trapping.
T. Shoji, D. Sugo, F. Nagasawa, K. Murakoshi, N. Kitamura, and Y. Tsuboi
Anal. Chem., Vol. 89, 532-537 (2017).
14. Hexaazide Octahedral Molybdenum Cluster Complexes: Synthesis, Properties and the Evidence of Hydrolysis.
Y. A. Vorotnikov, O. A. Efremova, I. N. Novozhilov, V. V. Yanshole, N. V. Kuratieva, K. A. Brylev, N. Kitamura, Y. V. Mironov, and M. A. Shestopalov
J. Mol. Struc., Vol. 1134, 237-243 (2017).
15. Water-Soluble Hybrid Materials Based on $\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}^{4+}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) Cluster Complexes and Sodium Polystyrene Sulfonate.
E. V. Svezhentseva, A. O. Solovieva, Y. A. Vorotnikov, O. G. Kurskaya, K. A. Brylev, A. R. Tsygankova, M. V. Edeleva, S. N. Gyrylova, N. Kitamura, O. A. Efremova, M. A. Shestopalov, Y. V. Mironov, and A. M. Shestopalov
New J. Chem., Vol. 41, 1670-1676 (2017).
16. $\text{p}K_{\text{a}}(L)$ Dependences of Structural, Electrochemical, and Photophysical Properties of Octahedral Hexamolybdenum(II) Clusters: $[\text{Mo}_6\text{X}_8\text{L}_6]^{2-}$ ($\text{X} = \text{Br}$ or I ; $L = \text{Carboxylate}$).
S. Akagi, S. Fujii, T. Horiguchi, and N. Kitamura
J. Clust. Sci., Vol. 28, 757-772 (2017).
17. Laser-Induced Single Microdroplet Formation and Simultaneous Water-to-Single Microdroplet Extraction/Detection in Aqueous 1-Butanol Solutions.
N. Kitamura, K. Konno, and S. Ishizaka
Bull. Chem. Soc. Jpn., Vol. 90, 404-410 (2017).

18. Characteristic Spectroscopic and Photophysical Properties of Tricarbonyl Rhenium(I) Complexes Having Multiple Arylborane Charge Transfer Units.
Y. Kang, A. Ito, E. Sakuda, and N. Kitamura
Bull. Chem. Soc. Jpn., Vol. 90, 574-585 (2017).
19. Simultaneous Formation and Spatial Patterning of ZnO on ITO Surfaces by Local Laser-Induced Generation of Microbubbles in Aqueous Solutions of $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.
S. Fujii, R. Fukano, Y. Hayami, H. Ozawa, E. Muneyuki, N. Kitamura, and M. Haga
ACS Appl. Mater. Interfaces, Vol. 9, 8413-8419 (2017).

B. 総説・解説・その他

1. フォトニック結晶チップを利用した糖類の分析
藤井 翔
ぶんせき, Vol. 12, p. 532 (2016).
2. 単一ナノバブルの Laplace 圧
藤井 翔
化学, Vol. 72, pp. 59-60 (2017).

D. 招待講演

1. 微小空間を対象とした化学—マイクロ化学—
喜多村 昇
九州大学大学院総合理工学研究院特別講演会, 2016.1.29, 福岡.
2. Spectroscopic and Photophysical Properties of $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}$ Clusters with a Series of Terminal Carboxylate Ligands.
N. Kitamura
CLUSPOM-1 (International Workshop on Metal Atom Clusters and Polyoxometallates Chemistries), 2016.6.29-7.2, Rennes, France.
3. Zero-Magnetic-Field Splitting in the Excited Triplet States of Octahedral Hexanuclear Metal Clusters.
N. Kitamura
42nd International Conference on Coordination Chemistry (ICCC2016), 2016.7.3-8, Brest, France.
4. レーザートラッピング化学：分子捕捉の分析化学への展開
三浦 篤志
光化学の新展開 -新規材料と分光-, 2016.8.13, 西宮.
5. レーザー誘起単一微粒子の微量物質抽出分析への展開
三浦 篤志, 野原 陸, 喜多村 昇
日本分析化学会第65年会, 2016.9.14-16, 札幌.

6. トリアリールボランの光化学
喜多村 昇
筑波大学特別講演会, 2016.10.27, 筑波.
7. Enhanced Crystallization of Proteins via Optically Induced Microdroplet Formation.
A. Miura, I. Yoshimatsu, K. Ueda, and N. Kitamura
9th Asian Photochemistry Conference (APC 2016), 2016.12.4-8, Singapore.
8. 電極反応と表面力—水素発生過程の白金表面—
藤井 翔
第17回表面力セミナー, 2017.2.24, 仙台.

E. 外部資金の取得状況 (2016.4–2017.3)

喜多村 昇

基盤研究 (A) (代表):

「強発光・長励起寿命遷移金属錯体の創製と機能材料への展開」

三浦 篤志

挑戦的萌芽研究 (代表):

「界面レーザー捕捉により誘起される液液相分離を利用したタンパク結晶化の顕微計測」

平成 28 年度物質・デバイス領域共同研究拠点 展開共同研究 B (代表):

「吸収顕微鏡を用いた細胞内ナノ結晶観測法の開発」

ナノテクノロジープラットフォーム 試行的利用 (代表):

「マイクロ流路デバイスとレーザー捕捉による微量分析」

F. 受賞関係

喜多村 昇, 金野 久美子, 石坂 昌司

BCSJ Award (2017 April)

「Laser-Induced Single Microdroplet Formation and Simultaneous Water-to-Single Microdroplet Extraction/Detection in Aqueous 1-Butanol Solutions」

中川 淳史

日本化学会第 96 春季年会 学生講演賞(2016. 5 月)

「スターバースト型アリールホウ素—ルテニウム(II)錯体の光化学物性に対するジイミン配位子効果」

第 28 回配位化合物の光化学討論会ポスター賞(2016.8 月)

「アリールホウ素—ルテニウム(II)錯体の光物性に対する補助配位子効果」

有機化学第一研究室

(現教員)

教授 鈴木 孝紀

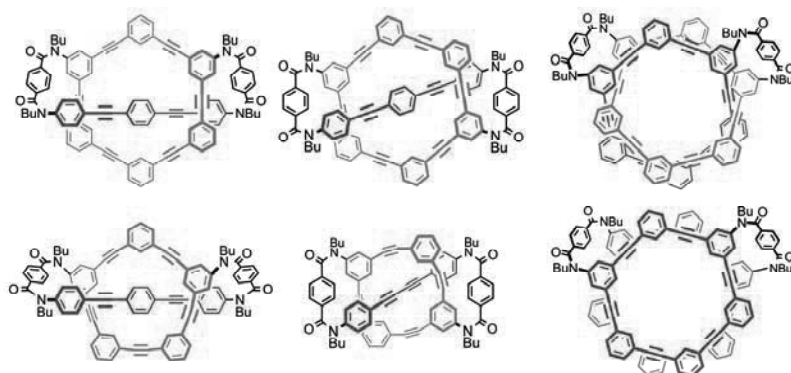
助教 上遠野 亮

助教 石垣 侑祐

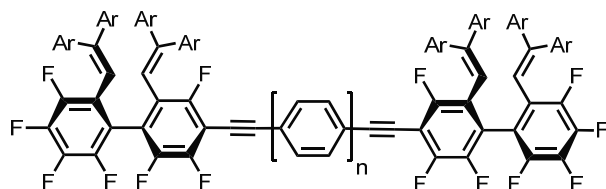
(研究概要)

構造有機化学は、近未来の機能性有機化合物創製を可能とする ThinkTank の役を担う、魅力ある研究分野です。有機化学第一研究室では、ポテンシャルの高いこの分野に於いて、新たな研究カテゴリーの提案や常識を覆す特性を示す化合物群の創製を行い、次世代材料化学の潮流を作り出すことを目標としています。

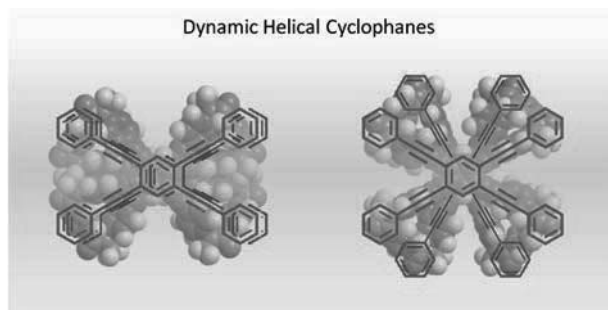
現在の主要な研究テーマとして、「世界一長い炭素-炭素結合」、「呼べば答える応答性分子：多重出入力による高機能化」、「安定な開殻種を与える新規な窒素複素環化合物」、「テレフタルアミドを基盤とした動的らせん性分子」、「動的な連続キラリティを有する分子」などに取り組んでいます。



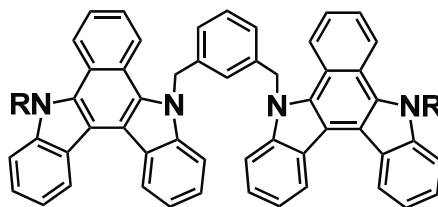
アキラルな構成要素を集めて、キラルな分子を設計している。一例として、フェニルアセチレンを構成単位とする環状オリゴマー(PAMs)を輪成分とし、棒状成分、あるいはもう一分子の輪成分との集合によって、ヘリカルキラリティを創出した。キラリティの観点別にしても、[6]~[4]PAMを輪成分とするロタキサン構造は初めての報告になる。



電子授受をトリガーとして、C-C結合形成/切断の起こる dyrex (動的酸化還元) 部位を、分子内に複数含む化合物を、フッ化アレーンの S_NAr および菌頭カップリングを鍵反応として合成した。dyrex ユニットの軸不斉の立体配置はF置換基により安定化されており、酸化種との相互変換は立体特異的に起こる。また、そのエレクトロクロミズムは大きな円二色性スペクトルの変化を伴う。



不斉源を使用することなく（キラリティ伝達に依存しない方法で）、動的なキラリティのねじれ優先性を制御できることを報告した。



UV-Vis-NIR 吸収と蛍光 ON/OFF スwitching が可能なディスク状電子供与体を、適切なスペーサーを介して複数連結したダイマー/オリゴマーでは、電子授受をトリガーとして、unfolded/folded 構造変化が起こり、合わせてスペクトルも変調される。

A. 原著論文

1. Planar chiral desymmetrization of a two-layered cyclophane and control of dynamic helicity through the arrangement of two nonstereogenic centers.
R. Katoono and T. Suzuki
Chem. Commun., Vol. 52, 1029-1031 (2016).
2. Assembly of an Axially Chiral Dynamic Redox System with a Perfluorobiphenyl Skeleton into Dumbbell- or Tripod-type Electron Donors.
H. Tamaoki, R. Katoono, K. Fujiwara, and T. Suzuki
Angew. Chem. Int. Ed., Vol. 55, 2582-2586 (2016).
3. Dynamic helical cyclophanes with two quadruply-bridged planes arranged in an "obverse and/or reverse" relation.
R. Katoono, S. Kawai, and T. Suzuki
Chem. Sci., Vol. 7, 3240-3247 (2016).
4. Redox-induced conformational changes in 1,3-propylene- and m-xylylenebis[5-(10-butyl-5,10-dihydrobenzo[a]indolo[2,3-c]carbazole)]: twin-bic donors that form sandwich-like dimeric cations exhibiting NIR absorption.
T. Suzuki, W. Nojo, Y. Sakano, R. Katoono, Y. Ishigaki, H. Ohno, and K. Fujiwara
Chem. Lett., Vol. 45, 720-722 (2016).
5. Bis(diarylethenyl)-thiophenes, -bithiophenes, and -terthiophenes: a new series of electrochromic systems that exhibit a fluorescence response.
Y. Ishigaki, H. Kawai, R. Katoono, K. Fujiwara, H. Higuchi, H. Kikuchi, and T. Suzuki
Can. J. Chem., Vol. 95, 243-252 (2017).
6. Synthesis of the ABCDEF-ring of ciguatoxin 3C.
T. Sato, K. Fujiwara, K. Nogoshi, A. Goto, D. Domon, N. Kawamura, Y. Nomura, D. Sato, H. Tanaka, A. Murai, Y. Kondo, U. Akiba, R. Katoono, H. Kawai, and T. Suzuki
Tetrahedron, Vol. 73, 706-726 (2017).
7. Stereoselective Encapsulation for A Triarylmethyl cation o,o-Dimer by Natural γ -Cyclodextrin: Origin of Chiral Recognition for the Axially Chiral Dicationic Guest.
T. Suzuki, J. P. Cerón-Carrasco, H. Tamaoki, Y. Ishigaki, R. Katoono, T. Fukushima, and H. Pérez-Sánchez
Heterocycles, Vol. 94, 1123-1132 (2017)
8. Oxidative Desulfurization of Electron-Donating 5,5,7,7-Tetraaryl-5,7-dihydrodibenzo[c,e]thiepins and the Related Heterocycles: Generation of Dicationic Dyes upon Two-Electron Oxidation.
T. Suzuki, T. Kuroda, H. Tamaoki, S. Higasa, T. Nehira, R. Katoono, Y. Ishigaki, K. Fujiwara, T. Fukushima, and H. Yamada
Heterocycles, Vol. 95, 816-829 (2017).

9. Organic Molecular Layer with High Electrochemical Bistability: Synthesis, Structure, and Properties of a Dynamic Redox System with Lipoate Units for Binding to Au(111).
E. Ohta, H. Uehara, Y. Han, K. Wada, H. Noguchi, R. Katoono, Y. Ishigaki, H. Ikeda, K. Uosaki, and T. Suzuki
ChemPlusChem, ASAP (2017) [doi: 10.1002/cplu.201600649].

C. 著書

1. Redox-mediated reversible σ -bond formation/cleavage
T. Suzuki, H. Tamaoki, J. Nishida, H. Higuchi, T. Iwai, Y. Ishigaki, K. Hanada, R. Katoono, H. Kawai, K. Fujiwara, and T. Fukushima
Organic Redox Systems: Synthesis, Properties and Applications, Chapter 2, Wiley, 13-38 (2016).

D. 招待講演

1. ビス(10-メチルアクリジニウム)型色素の化学：多重出力型エレクトロクロミズムから世界記録を持つ特異な構造まで
鈴木孝紀
H27 年度分子連関相乗系研究部門成果発表会, 2016.3.16, 東京.
2. Bis(10-methylacridinium)s as a Versatile Platform for Redox Active Functionalized Dyes and Novel Structure
鈴木孝紀
2nd International Symposium on π -System Figuration, 2016.4.14, 浦和.
3. Bis(10-methylacridinium)s as a Versatile Platform for Redox Active Functionalized Dyes and Novel Structure
鈴木孝紀
The 12th Hokkaido University-Nanjing University-NIMS/MANA Joint Symposium, 2016.7.29, 札幌.

E. 外部資金の取得状況（2016.4–2017.3）

鈴木 孝紀

基盤研究（B）（代表）：

「単一有機分子 n ビットメモリ及び抵抗可変型分子ワイヤの提案とそのプロトタイプ
の創成」

挑戦的萌芽（代表）：

「安定な 1,4-ジイルジカチオンの発生/消失に伴うモノマー/ポリマースイッチング」

新学術領域（公募）：

「マルチレドックスサイト型オリゴマー中分子による生物機能分子創出」

上遠野 亮

若手研究 (B) (代表) :

「動的な 8 の字型らせん性とこれを単位構造とする縮環型オリゴマー」

石垣 侑祐

研究活動スタート支援 (代表) :

「極度に長い C-C 単結合の伸長/切断を伴う高次応答系の実現」

内村 康人

特別研究員奨励費 (代表) :

「世界最長の共有結合への挑戦：究極的結合の伸長性と炭素-ヘテロ結合への展開」

坂野 優斗

特別研究員奨励費 (代表) :

「超分子キラリティ伝播に基づく有機酸化還元系の機能開発」

佐藤 たくと

特別研究員奨励費 (代表) :

「シガトキシン 3 C の収束的全合成研究」

F. 受賞関係

岡本 啓

日本化学会北海道支部 2016 年夏季研究発表会 優秀講演賞 (2016.9.7.)

「アンセロン C の合成研究」

有機化学第二研究室

(現教員)

教授 谷野 圭持

准教授 鈴木 孝洋

(旧教員)

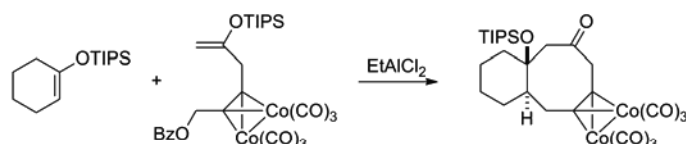
助教 吉村 文彦 (平成 29 年 4 月転出、現 静岡県立大学 准教授)

(研究概要)

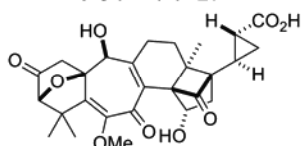
有機合成が扱う対象は、医薬・農薬や光量から色素・液晶などの機能性分子、さらにプラスチック・合成繊維などの等分しまで広範囲に及ぶ。このため有機合成化学は学術的な枠に留まらず、現代社会を根幹から支える「ものづくり」を分子レベルで先導する役割を果たしてきた。有機合成は、積木やブロックの組み立てに似ており、望みとする有機分子に到達するためには、様々な変換反応を組み合わせた「多段階合成」が必要となる。複雑な構造を持つ有機分子には、未だ合成不可能であったり、合成できても数十工程の変換反応を要するものがあり、この理由から製品化できない医薬も少なくない。目的とする有機化合物を必要な量だけ入手するためには、真に効率的な変換反応の開発と、出来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」、「アザジラクチンなど高次構造天然物の全合成研究」、「多置換ビシクロ[2.2.2]オクタンを有する天然物の合成研究」などを手がけている。

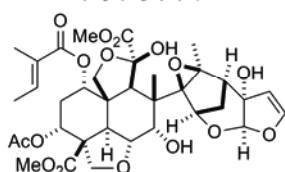
アセチレンジコバルト錯体を用いる[6+2]型付加環化反応



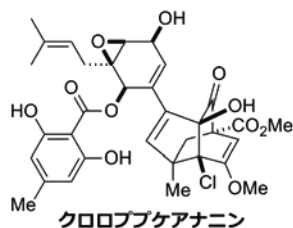
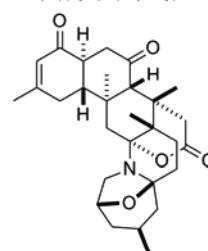
新世代の農薬として期待される
ソラノエクレピン



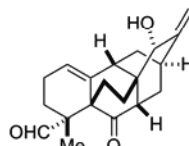
昆虫摂食阻害活性化合物
アザジラクチン



骨粗鬆症治療薬として期待される
ノルソアンタミン



クロロブケアナニン



アトロブルラン

A. 原著論文

1. Anti-hepatitis C Virus Natural Product from a Fungus, *Penicillium herquei*
S. Nishikori, K. Takemoto, S. Kamisuki, S. Nakajima, K. Kuramochi, S. Tsukuda, M. Iwamoto, Y. Katayama, T. Suzuki, S. Kobayashi, K. Watashi, and F. Sugawara
J. Nat. Prod., Vol. 79, 442-446 (2016).
2. Synthesis of Aryl Amine Derivatives from Benzyl Nitriles via Electrocyclization of in Situ Generated N-Silyl Ketene Imines
F. Yoshimura, T. Abe, and K. Tanino
Org. Lett., Vol. 18, 1630-1633 (2016).
3. Substituent Effect at the C4-Position of 1,3a,6a-Triazapentalene
A. Nakayama, S. Nishio, A. Otani, A. Mera, A. Osawa, K. Tanino, and K. Namba
Chem. Pharm. Bull., Vol. 64, 830-837 (2016).
4. Effective Cellular Morphology Analysis for Differentiation Processes by a Fluorescent 1,3a,6a-Triazapentalene Derivative Probe in Live Cells
R. Kamada, F. Tano, F. Kudoh, N. Kimura, Y. Chuman, A. Osawa, K. Namba, K. Tanino, and K. Sakaguchi
PLoS One, Vol. 11, e0160625 (2016).
5. Synthetic Studies on Enfumafungin: Stereoselective Synthesis of the CD Ring Segment
M. Fujitani and K. Tanino
Tetrahedron Lett., Vol. 57, 4838-4841 (2016).
6. Facile Guanidine Formation under Mild Acidic Conditions
K. Takeuchi, A. Nakayama, K. Tanino, and K. Namba
Synlett, Vol. 27, 2591-2596 (2016).
7. Functional 1,3a,6a-Triazapentalene Scaffold: Design of Fluorescent Probes for Kinesin Spindle Protein (KSP)
S. Oishi, J. Sawada, A. Osawa, T. Takeuchi, M. Kaneda, N. Fujii, A. Asai, K. Tanino, and K. Namba
Bioorg. Med. Chem. Lett., Vol. 26, 5765-5769 (2016).
8. Enantioselective Total Synthesis of (+)-Iso-A82775C, a Proposed Biosynthetic Precursor of Chloropupukeananin
T. Suzuki, S. Watanabe, S. Kobayashi, and K. Tanino
Org. Lett., Vol. 19, 922-925 (2017).
9. Construction of Bicyclic Systems Containing an Oxygen Bridge by Isomerization of Cyclic Epoxy Alcohols
M. Iwakura, H. Tokura, and K. Tanino
Tetrahedron Lett., Vol. 58, 1223-1226 (2017).

10. Synthetic Studies on Psiguadial B: Construction of Bicyclo[4.3.1]decane Skeleton via Double Cyclization Reaction of Alkyne Dicobalt Complex
M. Kinebuchi, R. Uematsu, and K. Tanino
Tetrahedron Lett., Vol. 58, 1382-1386 (2017).
11. Non-reductive Decyanation Reactions of Disubstituted Malononitrile Derivatives Promoted by NaHMDS
D. Domon, M. Iwakura, and K. Tanino
Tetrahedron Lett., Vol. 58, 1957-1960 (2017).

B. 総説・解説・その他

1. ジャガイモシストセンチュウふ化促進物質の全合成——シストセンチュウの根絶法を目指して
谷野圭持
化学, Vol. 71, No. 4, 52-54 (2016).

D. 招待講演

1. Total Synthesis of Complex Polycyclic Natural Compounds
Keiji Tanino
The 12th International Symposium on Organic Reactions, 2016.4.22, Kyoto, Japan.
2. Total Synthesis of Complex Polycyclic Natural Compounds
Keiji Tanino
Peking University & Hokkaido University Joint Seminar on Organic Chemistry and Chemical Biology, 2016.5.26, Beijing, China.
3. 全合成の現場から：誰のための反応開発か？
谷野圭持
第42回反応と合成の進歩シンポジウム, 2016.11.8, 静岡.
4. シストセンチュウふ化促進物質の不斉全合成
谷野圭持
静岡県立大学 特別講演会, 2016.11.9, 静岡.
5. シストセンチュウふ化促進物質の全合成
谷野圭持
第31回農薬デザイン研究会, 2016.11.17, 京都.
6. Natural Product Synthesis by Utilizing the Cascade Reactions of Alkyne Dicobalt Complexes
Keiji Tanino
The 10th International Symposium on Integrated Synthesis, 2016.11.18, Awaji, Japan.

E. 外部資金の取得状況 (2016.4-2017.3)

谷野 圭持

基盤研究 (B) (代表) :

「炭素小員環化合物とヘテロ原子の複合利用による高次構造天然物の合成」

新学術領域 (代表) :

「超微量生物機能性天然中分子の高効率合成」

革新的技術開発・緊急展開事業 (分担) :

「ジャガイモシロシストセンチュウ等に対する革新的な新規作用機構の線虫剤開発」

三井化学アグロ (株) 共同研究 (代表) :

「農薬、木材保存剤、防疫用薬剤及び動物薬の検討」

鈴木 孝洋

基盤研究 (C) (代表) :

「連続的環化反応を基盤とした NF- κ B 阻害活性を有する ent-カウレン類の合成」

吉村 文彦

基盤研究 (C) (代表) :

「四級不斉炭素密集型天然物の全合成研究 : 合成戦略の開拓と機能解明」

公益財団法人 住友財団 2016 年度基礎科学研究助成 (代表) :

「未開拓化学種 N-シリルケテンイミンを活用する分子変換法の開発と天然物合成」

F. 受賞関係

鈴木 孝洋

ACP-2016-Korea Lectureship Award from China (2016.10.30)

ACP-2016-Korea Lectureship Award from Hong Kong (2016.10.30)

「Studies toward the Biomimetic Total Synthesis of Chloropupukeananin」

伊東 龍生

第 28 回万有札幌シンポジウム Best Poster 賞 (2016.7.2)

「Brasilicardin A の全合成研究」

竹内 公平

第 57 回天然有機化合物討論会 奨励賞 (2016.9.15)

「Palau'amine の全合成」

堀口 耕作

第 60 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 (2016.10.30)

「アイボレノイド A の全合成研究」

有機金属化学研究室

(現教員)

教授 澤村 正也

助教 岩井 智弘

助教 Arteaga Arteaga Fernando (国際連携機構 ISP 助教)

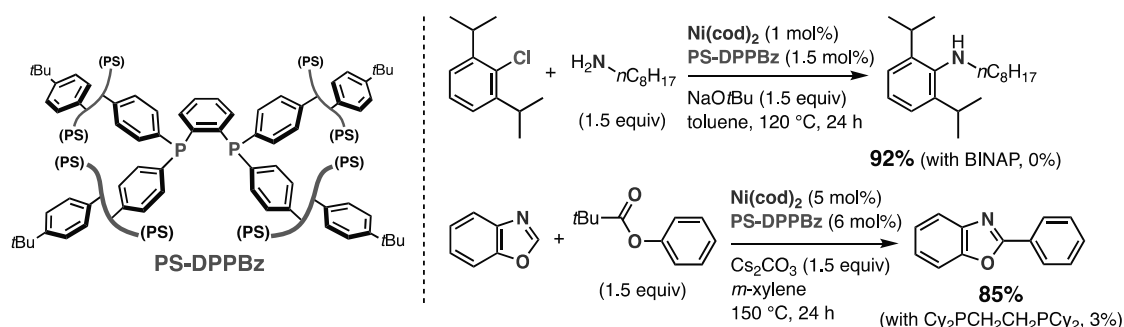
(旧教員)

准教授 大宮 寛久 (平成 29 年 3 月転出、現 金沢大学 医薬保健研究域 薬学系 教授)

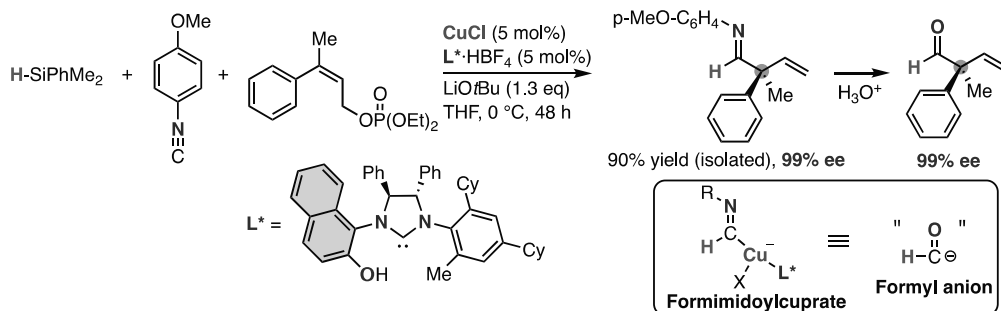
(研究概要)

理想の化学反応を実現する有機合成触媒をエレガントに生み出したい。この夢を実現するために、化学修飾固体表面や分子集合体による多機能空間など、分子を超えたところにあるはずの、まだ誰も見たことのない新領域を求めて研究しています。

【固相担持法による高活性金属触媒の創製：論文 7】 第 3 級ホスフィンと固体表面を明確に構造化して機能融合する独自の戦略に基づき、1,2-ビス (ジフェニルホスフィノ) ベンゼン骨格を有するポリスチレン架橋ビスホスフィン PS-DPPBz を開発した。この固定化ニッケル触媒は、第一級アルキルアミンによる塩化アリールのアミノ化や、1,3-アゾールとピバル酸アリールとの C-H/C-O カップリングに対して高い活性を示した。従来適用困難であった基質に対しても有効であり、基質適用範囲が大幅に拡張された。銅またはコバルト触媒によるアルケンのヒドロホウ素化においても、PS-DPPBz の顕著なポリマー効果が認められ、対応する均一系触媒よりも活性が向上した。



【キラル銅(I)錯体触媒による不斉炭素-炭素結合形成反応：論文 1, 5, 8】 独自に開発したフェノール-カルベン複合キラル配位子を有する銅(I)錯体を触媒とするイソニトリル/ヒドロシラン/リン酸アリルエステルの不斉 3 成分カップリング反応を開発した。ホルムイミドイル銅種を求核剤とするアリル位アルキル化により α 位に第 4 級不斉炭素中心を持つホルムイミドやアルデヒドを合成する反応である。不斉配位子-LiO*t*Bu 会合体がヒドロシランをヒドロシケートとして活性化し、求核的ヒドリドが銅に配位したイソニトリル炭素を攻撃する機構を提唱している。



A. 原著論文

1. Construction of Quaternary Stereogenic Carbon Centers through Copper-Catalyzed Enantioselective Allylic Alkylation of Azoles
H. Ohmiya, H. Zhang, S. Shibata, A. Harada, and M. Sawamura
Angew. Chem. Int. Ed., Vol. 55, 4777-4780 (2016).
2. Site-selective and Stereoselective C(sp³)-H Borylation of Alkyl Side Chains of 1,3-Azoles with a Silica-Supported Monophosphine-Ir Catalyst
R. Murakami, T. Iwai, and M. Sawamura
Synlett, Vol. 27, 1187-1192 (2016).
3. Copper-Catalyzed Semihydrogenation of Internal Alkynes with Molecular Hydrogen
T. Wakamatsu, K. Nagao, H. Ohmiya, and M. Sawamura
Organometallics, Vol. 35, 1354-1357 (2016).
4. Phosphine-Catalyzed Vicinal Acylcyanation of Alkynoates
H. Murayama, K. Nagao, H. Ohmiya, and M. Sawamura
Org. Lett., Vol. 18, 1706-1709 (2016).
5. Copper-Catalyzed Enantioselective Allyl-Allyl Coupling between Allylic Boronates and Phosphates with a Phenol/*N*-Heterocyclic Carbene Chiral Ligand
Y. Yasuda, H. Ohmiya, and M. Sawamura
Angew. Chem. Int. Ed., Vol. 55, 10816-10820 (2016).
6. Synthesis, Coordination Properties, and Catalytic Application of Triarylmethane-Monophosphines
T. Iwai, R. Tanaka, and M. Sawamura
Organometallics, Vol. 35, 3959-3969 (2016).
7. A Polystyrene-Cross-Linking Bisphosphine: Controlled Metal Monochelation and Ligand-Enabled First-Row Transition Metal Catalysis
T. Iwai, T. Harada, H. Shimada, K. Asano, and M. Sawamura
ACS Catal. Vol. 7, 1681-1692 (2017).
8. Synthesis of α -Quaternary Formimides and Aldehydes through Umpolung Asymmetric Copper Catalysis with Isocyanides
K. Hojoh, H. Ohmiya, and M. Sawamura
J. Am. Chem. Soc. Vol. 139, 2184-2187 (2017).
9. Exploring the Full Catalytic Cycle of Rhodium(I)-BINAP-Catalysed Isomerization of Allylic Amines: A Graph Theory Approach for Path Optimisation
T. Yoshimura, S. Maeda, T. Taketsugu, M. Sawamura, K. Morokuma, and S. Mori
Chem. Sci. Vol. 8, 4475-4488 (2017).

B. 総説・解説・その他

1. 1,2-メタレート転位の新展開（有機金属ハイライト）
大宮 寛久
Organometallic News, pp. 34-34 (2016).
2. 銅触媒の機能化に基づく高選択的合成反応の開発
大宮 寛久, 澤村 正也
月刊「化学工業」（特集「戦略的触媒開発と応用」）, Vol. 67, pp. 361-366 (2016).
3. ナノと有機合成（巻頭言）
澤村 正也
有機合成化学協会誌, Vol. 74, pp. 581-581 (2016).
4. ベースメタルの可能性を引き出す
岩井 智弘
化学, Vol. 71, pp. 59-60 (2016).
5. 化学物質管理システム運用に関する課題整理と管理システム診断マップの開発
川上 貴教, 中村 修, 藤井 邦彦, 中山 政勝, 榊原 洋子, 澤村 正也
環境と安全, Vol. 3, pp. 175-185 (2016).
6. 反応場設計に基づく触媒的芳香族 CH ホウ素化反応の位置制御
岩井 智弘
触媒, Vol. 59, pp. 102-103 (2017).

C. 著書

1. Redox-Mediated Reversible σ -Bond Formation/Cleavage
T. Suzuki, H. Tamaoki, J. Nishida, H. Higuchi, T. Iwai, Y. Ishigaki, K. Hanada, R. Katoono, H. Kawai, K. Fujiwara, and T. Fukushima
Organic Redox Systems: Synthesis, Properties, and Applications, T. Nishinaga, Ed., Chapter 2, pp. 13-37, Wiley, New Jersey (2016).

D. 招待講演

1. Site-isolation of Phosphine Ligands through Solid-Immobilization: Impact on Activity and Selectivity in Transition Metal Catalysis
Masaya Sawamura
Peking University & Hokkaido University Joint Seminar on Organic Chemistry and Chemical Biology, 2016.5.26-27, Peking, China.
2. Development of New Solid-immobilized Phosphines for Solving Problems in Organic Synthesis
Masaya Sawamura
21st International Conference on Phosphorus Chemistry, 2016.6.5-10, Kazan, Russia.

3. Medium-ring-forming Gold-catalyzed Alkyne Cyclization Enabled by Hollow-shaped Phosphine Ligands
Masaya Sawamura
JST-NTU Joint Seminar on Sustainable Synthesis and Catalysis, 2016.8.3, Nanyang Technological University, Singapore.
4. Construction of All-Carbon Quaternary Stereogenic Centers through Chiral Naphthol-NHC-Cu(I)-catalyzed C-H Allylic Alkylations
Hirohisa Ohmiya
International Symposium on Pure & Applied Chemistry (ISPAC) 2016, 2016.8.15-18, Kuching, Malaysia.
5. 化学のパイオニアを目指して：反応と触媒の設計、合成、発見、イノベーション
澤村 正也
北海道大学理学部化学同窓会「るつぼ」セミナー, 2016.9.23, 北海道札幌市.
6. Copper-Catalyzed Asymmetric Allylic Substitution with Phenol-*N*-Heterocyclic Carbene Chiral Ligand
Hirohisa Ohmiya
2016 Korean Society of Organic Synthesis (KSOS) Annual Symposium, 2016.9.29-30, Daejeon, Korea.
7. A Polystyrene-cross-linking Bisphosphine. Synthesis, Properties, and Application to C-O Activation Ni Catalysis
Masaya Sawamura
International Symposium on C-O Activation, 2016.10.25-27, Himeji, Japan.
8. Cu-catalyzed Asymmetric Direct Allylic Alkylation of Terminal Alkynes and Azoles: Studies with Phenol-Carbene Chiral Ligands
Masaya Sawamura
The 11th International Conference on Cutting-Edge Organic Chemistry in Asia, 2016.10.27-30, Daejeon, Korea.
9. 固相多点担持ホスフィンによる次世代型不均一系遷移金属触媒の開発
岩井 智弘
分子研若手研究会「若い世代が創る次世代型分子触媒の開発とその展望」, 2016.11.10-11, 愛知県岡崎市.
10. フェノール-NHC 複合型キラル配位子を用いた銅触媒不斉炭素-炭素結合形成反応の開発
大宮 寛久
日本プロセス化学会 2016 ウインターシンポジウム, 2016.11.11, 東京都江戸川区.
11. レアメタルフリー有機合成を指向した新触媒反応の開発
大宮 寛久
南方研若手研究者セミナー, 2016.11.19, 大阪府吹田市.

12. Ligand Design for Efficient Organic Synthesis
Masaya Sawamura
第22回名古屋メダルセミナー, 2017.1.27, 愛知県名古屋市.
13. Cu-catalyzed Asymmetric Direct Allylic Alkylation of Terminal Alkynes and Azoles: Mechanism and Construction of Quaternary Stereogenic Centers
Masaya Sawamura, Hirohisa Ohmiya, Guixiang Zeng, Satoshi Maeda, and Tetsuya Taketsugu
Pure and Applied Chemistry International Conference 2017 (PACCON 2017), 2017.2.2-3, Bangkok, Thailand.
14. Asymmetric Copper Catalysis with Phenol-Carbene Chiral Ligands
Hirohisa Ohmiya
日本化学会第97春季年会 アジア国際シンポジウム, 2017.3.16-19, 神奈川県横浜市.

E. 外部資金の取得状況 (2016.4–2017.3)

澤村 正也

新学術領域研究 (代表):

「固相担持法による高活性遷移金属錯体触媒の創製」

JST 先導的物質変換領域 ACT-C (代表):

「量子シミュレーションに基づく不斉C–H活性化触媒の開発」

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

「有機合成用鉄触媒の高機能化」

東ソー有機化学 (株) 共同研究 (代表):

「ポリマー型新規触媒を利用した研究」

大宮 寛久

基盤研究 (B) (代表):

「レアメタルフリー有機合成を指向した不斉炭素-炭素結合形成反応の開発」

岩井 智弘

挑戦的萌芽研究 (代表):

「飽和炭化水素類の高度分子変換反応を指向したナノ空間制御型触媒の開発」

高山 ゆりえ

特別研究員奨励費 (代表):

「不斉 C–H 官能基化触媒の開発」

村上 遼

特別研究員奨励費 (代表):

「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有機合成への応用」

北條 健太郎

特別研究員奨励費（代表）：

「アルケンの還元的カップリングによる第四級不斉炭素中心の構築」

安田 優人

特別研究員奨励費（代表）：

「第2級アルキルボランを用いた高選択的炭素－炭素結合形成反応の開発」

角田 圭

特別研究員奨励費（代表）：

「遷移金属錯体の電子状態自在変調を目的としたナノマテリアル担持触媒の開発」

F. 受賞関係

澤村 正也

名古屋メダル (Silver Medal) (2017.1.27)

「Ligand Design for Efficient Organic Synthesis」

大宮 寛久

The Most Outstanding Referees for Angewandte Chemie (2017.3.8)

岩井 智弘

日本化学会 第97春季年会 (2017) 優秀講演賞(学術) (2017.3.30)

「A Phosphine Cross-Linked Method for Producing Highly Active Heterogeneous Transition Metal Catalysts」

安田 優人

第6回CSJ化学フェスタ2016 優秀ポスター発表賞 (2016.12.8)

「アリルホウ酸エステルとリン酸アリルによるエナンチオ選択的銅触媒アリル-アリルカップリング反応」

有機反応論研究室

(現教員)

教授 及川 英秋

准教授 南 篤志

助教 劉 成偉

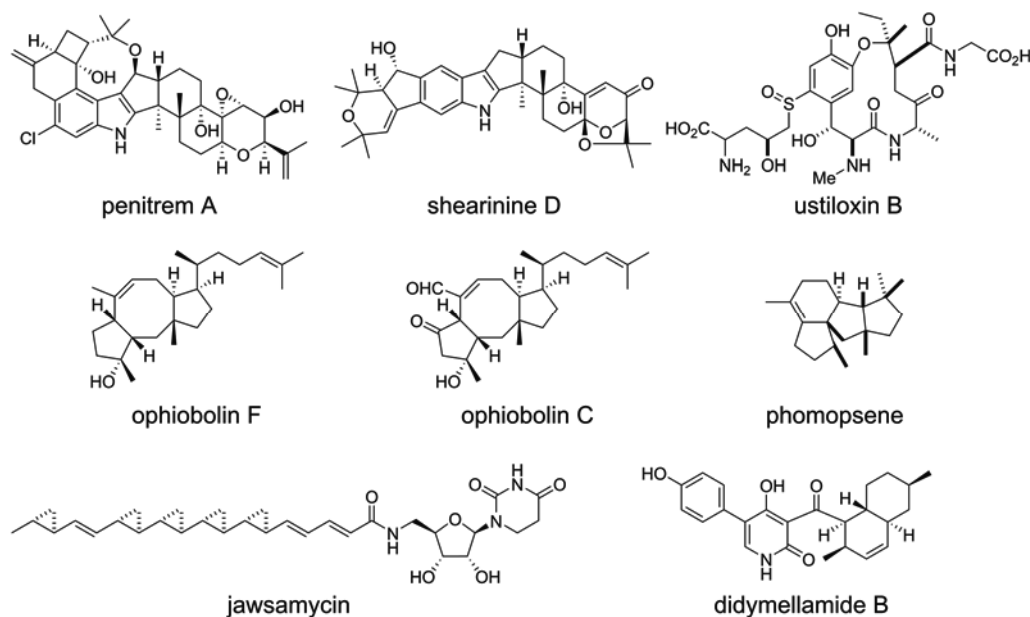
助教 尾崎 太郎 (平成 28 年 4 月 着任)

(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と酵素的全合成

有機反応論研究室では糸状菌の生産するインドールジテルペンに着目し、これまでに penitrem A をはじめとする様々な化合物の生合成経路を明らかにしてきた。2016 年には、shearinine D の生合成経路を解析した。特に、フラビン依存型酸化酵素 JanO が触媒する 2 段階の酸化反応機構を詳細に解析し、本化合物に特徴的な環構造の構築機構を提唱した (*Org. Lett.* **2016**)。また、稲こうじ病菌の二次代謝産物として知られるペプチド系天然物 Ustiloxin B について、本化合物に特徴的なエーテル環の構築機構や後期修飾反応など、その生合成経路の全容を解明した (*Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**)。以上の生合成研究に加えて、ゲノムマイニングによる新たな生合成酵素の探索にも積極的に取り組んでいる。これまでに、ファイトトキシンとして知られる Ophiobolin 類の酸化修飾に関与する新規酵素群や、抗真菌剤として知られる didymellamide B の生合成遺伝子群をそれぞれ糸状菌ゲノム上に同定し、機能解析した(*Org. Lett.* **2016**, *Tetrahedron Lett.*, **2016**)。その他にも、phomopsene や jawsamycin の生合成について精密解析を行った (*J. Antibiot.* **2017**, *Org. Biomol. Chem.* **2017**)。



A. 原著論文

1. Catalytic Asymmetric Synthesis of the Common Amino Acid Component in the Biosynthesis of Tetrahydroisoquinoline Alkaloids.
R. Tanifuji, H. Oguri, K. Koketsu, Y. Yoshinaga, A. Minami, and H. Oikawa
Tetrahedron Lett., Vol. 57, 623-626 (2016).
2. Reconstitution of Biosynthetic Machinery of Fungal Polyketides: Unexpected Oxidations of Biosynthetic Intermediates by Expression Host.
R. Fujii, T. Ugai, H. Ichinose, M. Hatakeyama, T. Kosaki, K. Gomi, I. Fujii, A. Minami, and H. Oikawa
Biosci. Biotechnol. Biochem., Vol. 80, 426-431 (2016).
3. Insights into the Biosynthesis of Dehydroalanines in Goadsporin.
T. Ozaki, Y. Kurokawa, S. Hayashi, N. Oku, S. Asamizu, Y. Igarashi, and H. Onaka
ChemBioChem, Vol. 17, 218-223 (2016).
4. Unveiling the Biosynthetic Pathway of the Ribosomally Synthesized and Post-translationally Modified Peptide Ustiloxin B in Filamentous Fungi.
Y. Ye, A. Minami, Y. Igarashi, M. Izumikawa, M. Umemura, N. Nagano, M. Machida, T. Kawahara, K. Shin-ya, K. Gomi, and H. Oikawa
Angew. Chem. Int. Ed., Vol. 55, 8072-8075 (2016).
5. Multiple Oxidative Modifications in the Ophiobolin Biosynthesis: P450 Oxidations Found in Genome Mining.
K. Narita, R. Chiba, A. Minami, M. Kodama, I. Fujii, K. Gomi, and H. Oikawa
Org. Lett., Vol. 18, 1980-1983 (2016).
6. Genome Mining Approach Harnessing the Cryptic Gene Cluster in *Alternaria solani*: Production of PKS-NRPS Hybrid Metabolite, Didymellamide B.
T. Ugai, A. Minami, K. Gomi, and H. Oikawa
Tetrahedron Lett., Vol. 57, 2793-2796 (2016).
7. Biosynthesis of Shearinine: Diversification of a Tandem Prenyl Moiety of Fungal Indole Diterpenes.
C. W. Liu, A. Minami, T. Dai, K. Gomi, B. Scott, and H. Oikawa
Org. Lett., Vol. 18, 5026-5029 (2016).
8. Discovery and Total Synthesis of Streptoaminals: Antimicrobial [5, 5] - Spirohemiaminals from the Combined-Culture of *Streptomyces nigrescens* and *Tsukamurella pulmonis*.
R. Sugiyama, S. Nishimura, T. Ozaki, S. Asamizu, H. Onaka, and H. Kakeya
Angew. Chem. Int. Ed., Vol. 55, 10278-10282 (2016).
9. Stepwise Cyclopropanation on the Polycyclopropanated Polyketide Formation in Jawsamycin Biosynthesis.
T. Hiratsuka, H. Suzuki, A. Minami, and H. Oikawa
Org. Biomol. Chem., Vol. 15, 1076-1079 (2017).

10. Dissection of Goadsporin Biosynthesis by *in vitro* Reconstitution Leading to Designer Analogues Expressed *in vivo*.
T. Ozaki, K. Yamashita, Y. Goto, M. Shimomura, S. Hayashi, S. Asamizu, Y. Sugai, H. Ikeda, H. Suga, and H. Onaka
Nat. Commun., Vol. 8, Article number: 14207 (2017).
11. Cyclization Mechanism of Phomopsene Synthase: Mass Spectrometry based Analysis of Various Site-Specifically Labeled Terpenes.
S. Shinde, A. Minami, Z. Chen, T. Tokiwano, T. Toyomasu, N. Kato, T. Sassa, and H. Oikawa
J. Antibiot., Vol. 70, 632-638 (2017).

B. 総説・解説・その他

1. Total Biosynthesis of Fungal Indole Diterpenes Using Cell Factories.
A. Minami, C. W. Liu, and H. Oikawa
Heterocycles, Vol. 92, 397-421 (2016).
2. Recent Advances of Diels-Alderase involved in Natural Product Biosynthesis.
A. Minami and H. Oikawa
J. Antibiot., Vol. 69, 500-506 (2016).
3. Nature's Strategy for Catalyzing Diels-Alder Reaction.
H. Oikawa
Cell Chem. Biol., Vol.23, 429-430 (2016)
4. Exploring the Diversification Mechanism of Skeletal Construction in Representative Natural Product Families.
H. Oikawa and Y. Tang
J. Antibiot. Vol.69, 471-472 (2016)

D. 招待講演

1. Total Biosynthesis of Microbial Natural Products.
Hideaki Oikawa
Biomolecule-Based Medicinal Science: Featuring Mid-Size Drugs, The 8th Takeda Science Foundation Symposium, 2016.1.21-22, Suita, Japan.
2. ゲノム情報を用いた生合成マシナリー再構築法による天然物合成
及川 英秋
新世代微生物発酵法による有用物質生産の最前線 ～アルカロイドと抗生物質を中心に～ 新化学技術推進協会ライフサイエンス技術部会・反応分科会 講演会, 2016.2.1, 東京.

3. Recent Topics for Total Biosynthesis of Fungal Natural Products.
Hideaki Oikawa
Peking University & Hokkaido University Joint Seminar on Organic Chemistry and Chemical Biology, 2016.3.26-27, Beijing, China.
4. 天然物生合成マシナリーから生合成リデザインへ：麴菌による驚異的異種発現。
及川 英秋
生物合成系の再設計による複雑骨格機能分子の革新的創成科学 新学術領域「生合成リデザイン」 キックオフシンポジウム, 2016.9.10, 東京.
5. 生物が選択した天然物合成戦略：糸状菌天然物を中心に。
及川 英秋
日本化学会 第 97 春季年会特別企画新領域研究グループシンポジウム “有機合成化学を起点とするモノづくり戦略”, 2017.3.16, 神奈川.
6. Reconstitution of biosynthetic machinery of fungal secondary metabolites.
Atsushi Minami
日本化学会 第 96 春季年会 (2016) アジア国際シンポジウム, 2017.3.18, Kanagawa, Japan.

E. 外部資金の取得状況 (2016.4–2017.3)

及川 英秋

基盤研究(A) (代表) :

「糸状菌天然物生合成マシナリー再構築による汎用的物質生産」

南 篤志

基盤研究(B) (代表) :

「テルペン環化酵素の精密機能解析を基軸とする骨格多様化機構の解明」

新学術領域研究(研究領域提案型) (代表) :

「ポリケタイド関連化合物の生合成系リデザインによる新規生体機能分子の創製」

劉 成偉

若手研究(B) (代表) :

「インドールジテルペン生合成における構造多様性創出機構の解明と制御」

F. 受賞関係

南 篤志

平成 28 年度北海道大学研究総長賞奨励賞 (2017.1.31)

成田 興司

The 4th Frontier Chemistry Center International Symposium FCC Poster Award (2016.2.23)

「Study on mechanisms of multiple oxidative modifications in the ophiobolin biosynthesis」

竹内 一朗

第 28 回万有札幌シンポジウム Best Discussion 賞 (2016.7.2)

叶 英

日本化学会北海道支部 2016 年夏季研究発表会 優秀講演賞 (2016.7.23)

「Unveiling the biosynthetic pathway of the first fungal ribosomal peptide ustiloxin B」

小崎 拓登

第 6 回 CSJ 化学フェスタ 2016 優秀ポスター発表賞 (2016.12.15)

「麹菌異種発現系を用いた Absciscic Acid の生合成研究 (2)」

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 鎌田 瑠泉

(旧教員)

特任助教 北原 圭 (平成 29 年 4 月より構造化学研究室 特任助教)
特任助教 小笠原 慎治 (平成 29 年 4 月より構造化学研究室 理学研究院研究員)

(研究概要)

生命科学における生物化学の最も重要なテーマのひとつは、『"化学反応"の集積がいかにより"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、PPM1 ファミリー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。また、ナノ構造体形成制御およびリボソーム関連生体物質についても研究を進めている。

【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、特に Li-Fraumeni 症候群に見られる変異による p53 の不活性化機構、進化過程における四量体形成ドメインの安定性変化と転写活性の相関解析、翻訳後修飾による多量体形成制御機構の解明を実施している。また、飢餓ストレス応答における p53 の機能解析やシングルセル転写活性解析を進めている。

【PPM1 ホスファターゼファミリー】

タンパク質のリン酸化は、生体内シグナル伝達において中心的役割を果たしている。ストレス応答性 PPM1 ホスファターゼの異常は、癌を含む様々な疾患と関連することが報告されており、特に p53 誘導性ホスファターゼ PPM1D の異常が多く癌で報告されている (図)。当研究室では、新規 PPM1D 阻害剤の開発を実施しており、PPM1D 阻害剤が PPM1D の過剰発現が見られる細胞の細胞増殖を強力に阻害することを明らかにしている。この PPM1D 阻害剤は *in vitro* および *in vivo* で極めて有効に作用することから、PPM1D を標的とした抗癌剤のリード化合物および PPM1D の機能解析における強力な分子ツールとして有効である。

また、PPM1D が好中球や脂肪細胞の細胞分化および分化後の細胞固有の機能を制御していることを明らかにしている。PPM1D 阻害剤が未分化血球細胞の好中球分化を誘導し、細胞増殖を停止させることから、PPM1D 阻害剤が白血病に対する新規治療薬として有効である可能性が示唆される。さらに、PPM1D の特異的ループ領域の機能の解明および他のヒト PPM1 ファミリーにおける特異的な基質同定および機能調節因子の探索を実施している。

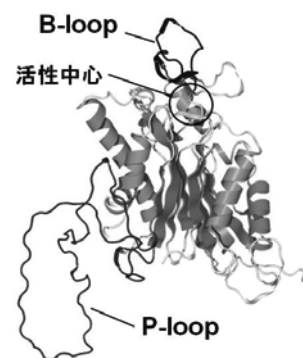


図 PPM1D 触媒ドメインのモデリング構造

A. 原著論文

1. Quantitative Correlation between the Protein Expression Level in Escherichia Coli and Thermodynamic Stability of Protein in Vitro.
J. Wada, H. Miyazaki, R. Kamada, and K. Sakaguchi
Chem. Lett., Vol. 45, 185-187 (2016).
2. Effective Cellular Morphology Analysis for Differentiation Processes by a Fluorescent 1,3a,6a-Triazapentalene Derivative Probe in Live Cells.
R. Kamada, F. Tano, F. Kudoh, N. Kimura, Y. Chuman, A. Osawa, K. Namba, K. Tanino, and K. Sakaguchi
PLOS ONE, Vol. 11: e0160625 (2016).
3. Patterning nanowires through the templated growth of multiple modified amyloid peptides.
H. Sakai, K. Watanabe, F. Kudoh, R. Kamada, Y. Chuman, and K. Sakaguchi
Sci. Rep., Vol. 6, 31993 (2016).
4. PPM1D controls nucleolar formation by up-regulating phosphorylation of nucleophosmin.
Y. Kozakai, R. Kamada, J. Furuta, Y. Kiyota, Y. Chuman, and K. Sakaguchi
Sci. Rep., Vol. 6, 33272 (2016).
5. Reversible photoregulation of gene expression and translation.
S. Ogasawara
Methods Mol. Biol., Vol. 1408, 55-66 (2016).
6. Duration Control of Protein Expression in Vivo by Light-Mediated Reversible Activation of Translation.
S. Ogasawara
ACS Chem. Biol., Vol. 12, 351-356 (2017).
7. Heterochiral Jun and Fos bZIP peptides form a coiled-coil heterodimer that is competent for DNA binding.
R. Kamada, N. Nakagawa, T. Oyama, and K. Sakaguchi.
J. Pept. Sci., DOI 10.1002/psc.2985 (2017).

B. 総説・解説・その他

1. Tetramer Formation of Tumor Suppressor Protein p53: Structure, Function, and Applications.
R. Kamada, Y. Toguchi, T. Nomura, T. Imagawa, and K. Sakaguchi
Biopolymers, Vol. 106, 598-612 (2016).
2. 癌原遺伝子産物プロテインホスファターゼによる細胞癌化機構と阻害剤開発
小笠原 紗里、鎌田 瑠泉、坂口 和靖
化学工業, Vol. 67, pp. 781-786 (2016).

D. 招待講演

1. p53-inducible phosphatase PPM1D: Function, regulation and inhibitor development.
K. Sakaguchi
16th Akabori Conference, 2016.5.23-26, Kobe, Japan.
2. Anti-proliferation Activity of Inhibitors for Proto-oncoprotein PPM1D Phosphatase.
K. Sakaguchi
2016 Peking Univ. & Hokkaido Univ. Joint Seminar, 2016.5.27-28, Peking, China.
3. 癌抑制タンパク質 p53 四量体形成ドメイン変異が p53 多量体形成と転写活性化能におよぼす効果
鎌田瑠泉
日本生化学会北海道支部・日本生物物理学会北海道支部合同シンポジウム, 2016.7.8, Sapporo, Japan.
4. p53 四量体形成ペプチドを介した配向制御によるバイオミネラリゼーション活性制御
鎌田瑠泉
西日本ナノシート研究会サマーキャンプ2016, 2016.7.22-24, Kagoshima, Japan.
5. Methylation of Arginine Residues of Tetramerization Domain Destabilizes the Tetrameric Structure of Tumor Suppressor Protein p53
Rui Kamada
The 12th Nanjing-Hokkaido-NIMS/MANA Joint Symposium, 2016.7.29-30, Sapporo, Japan.
6. 悪性腫瘍由来の p53 四量体形成ドメイン変異が p53 多量体形成および転写活性化能におよぼす効果
鎌田瑠泉
第89回日本生化学会大会, 2016.9.25-27, Sendai, Japan.
7. Regulation of adipocyte differentiation and lipid droplet formation by PPM1D phosphatase
Kazuyasu Sakaguchi
第12回プロテインホスファターゼ国際カンファレンス, 2016.10.27-30, Osaka, Japan.

E. 外部資金の取得状況(2016.4–2017.3)

坂口 和靖

挑戦的萌芽研究(代表) :

「配位金属制御に基づく新規な基質トラッピング法による癌抑制ホスファターゼ標的の探索」

平成 28 年度自然科学研究機構基礎生物学研究所

統合ゲノミクス共同利用研究(代表) :

「p53 誘導性プロテインホスファターゼ PPM1D およびそのファミリーの機能解析」

小笠原 慎治

新学術領域研究(研究領域提案型)(代表)：

「色彩を感知し自ら内部に非対称性を生み出すアメーバロボットの創出」

挑戦的萌芽研究(代表)：

「発生生物学に適した光遺伝学ツールの開発」

小笠原 紗里

平成 28 年度特別研究員奨励費(代表)：

「癌抑制タンパク質 p53 誘導性 PPM1D ホスファターゼによる精子形成機構の解明」

塚原 七星

平成 28 年度特別研究員奨励費(代表)：

「PPM1 ホスファターゼ ILKAP による癌抑制機構の解明」

F. 受賞関係

工藤 風樹

第 48 回若手ペプチド夏の勉強会 最優秀講演賞(2016.8.2)

「p53 誘導性ホスファターゼ PPM1D による好中球分化制御機構解析」

伊藤 祥吾

第 48 回若手ペプチド夏の勉強会 優秀ポスター発表賞(2016.8.2)

「HL-60 細胞の好中球・マクロファージ分化に対する p53 誘導性ホスファターゼ PPM1D 阻害効果」

峯 健太

第 53 回ペプチド討論会 Good Stone Award(若手口頭発表賞)(2016.10.27)

「Effect of oligomerization and orientation of biomineralization peptides for silver nanostructure formation」

鎌田 瑠泉

The 12th International Conference on Protein Phosphatase 日本プロテインホスファターゼ研究会奨励賞(2016.10.29)

「Inhibition of p53-inducible Ser/Thr phosphatase PPM1D induces differentiation of human testicular embryonal carcinoma cell line」

坂口 和靖

平成 28 年度北海道大学教育総長賞(優秀賞)(2017.1.30)

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

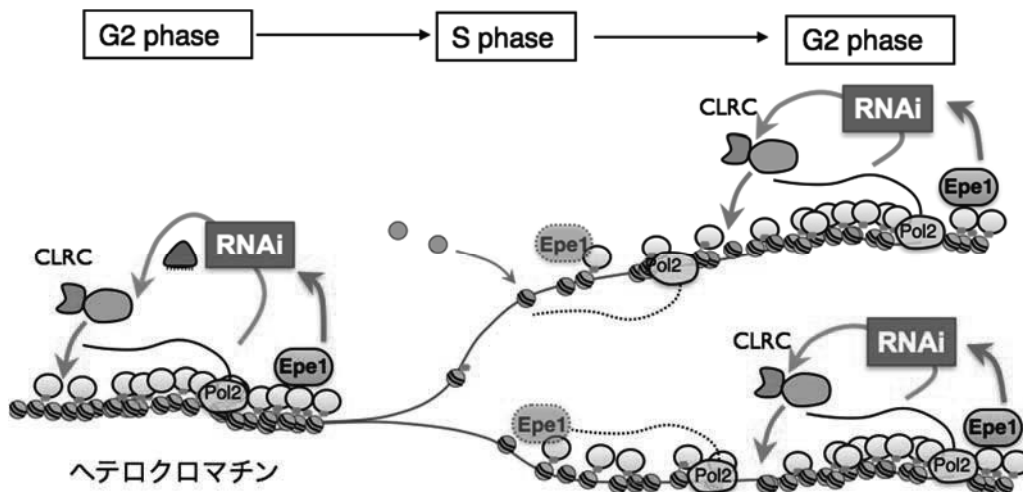
助 教 高畑 信也

(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】 ヘテロクロマチン構造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。多数の因子が関与するヘテロクロマチンの形成と機能の全貌は未だ明らかではない。我々は分子遺伝学的手法や生化学的手法を用いてヘテロクロマチンに関与する様々な因子を同定しその機能を解析してきた。Epe1 はヒストン脱メチル化酵素モチーフである jmjC ドメインを持つタンパク質で、ヘテロクロマチンの拡張抑制やヘテロクロマチンの安定化、ヘテロクロマチン内転写活性化など多面的機能をもつ。我々は Epe1 が RNA 干渉 (RNAi) に依存するヘテロクロマチン形成システムを細胞周期の G2 期に活性化することでヘテロクロマチンの安定維持に寄与していることを見出した (図)。これはクロマチン構造の維持機構を理解する上でブレークスルーとなる発見と考えている。

【細胞形態の変化と維持の分子機構】 細胞骨格は細胞形態の変化と維持に重要な役割を果たしている。主要な細胞骨格の微小管とアクチン骨格はお互いに影響し合うということが明らかになってきている。今回、我々は細胞内で両細胞骨格の構造を維持したまま、それらの形成状態を生化学的に解析する分画方法を確立した。



A. 原著論文

1. Histone H3K36 trimethylation is essential for multiple silencing mechanisms in fission yeast
S. Suzuki, H. Kato, Y. Suzuki, Y. Chikashige, Y. Hiraoka, H. Kimura, K. Nagao, C. Obuse, S. Takahata, Y. Murakami
Nucleic Acids Res., Vol. 44, 4147-4162 (2016).
2. Inner nuclear membrane protein Lem2 augments heterochromatin formation in response to nutritional conditions
Y. Tange, Y. Chikashige, S. Takahata, K. Kawakami, M. Higashi, C. Mori, T. Kojidani, Y. Hirano, H. Asakawa, Y. Murakami, T. Haraguchi, Y. Hiraoka
Genes Cells, Vol. 21, 812-832 (2016).
3. Semi-retentive cytoskeletal fractionation (SERCYF): a novel method for the biochemical analysis of the organization of microtubule and actin cytoskeleton networks
Y. Sato, Y. Murakami, M. Takahashi
Biochem. Biophys. Res. Commun., Vol. 488, 614-620 (2017).

B. 総説・解説・その他

1. H3K36 methylation state and associated silencing mechanisms.
S. Suzuki, Y. Murakami, S. Takahata
Transcription, Vol. 8, 26-31 (2017).

D. 招待講演

1. How are individual cellular processes coupled together? Lessons from the coupling among transcription, RNA processing and chromatin regulation
Yota Murakami
Peking University & Hokkaido University Joint Seminar on Organic Chemistry and Chemical Biology, 2016.5.26, Peking, China.
2. RNA polymerase II の CTD コードは RNAi 依存性ヘテロクロマチン形成のための lncRNA のダイナミクスを制御する
村上洋太
RNA フロンティアミーティング2016, 2016.8.31, 北海道ニセコ町.
3. H3K9me 非依存的に働くヘテロクロマチンタンパク質 HP1/Swi6 の解析
高畑信也
転写サイクル班会議, 2016.9.6, 宮城県松島町.
4. How are individual cellular processes coupled together? Lessons from the coupling between transcription and chromatin regulation
Yota Murakami
4th International Symposium on ALP Fostering Future Leaders to Open New Frontiers in Material Science, 2016.11.8, Sapporo, Japan.

5. Cell cycle regulation of RNAi-dependent heterochromatin formation
Yota Murakami
The 10th 3R symposium, 2016.11.15, Matsue, Japan.
6. HP1 and FACT cooperatively regulate global gene expression
Shinya Takahata
The International Conference of Transcription Cycle 2016, 2016.12.3, Tokyo, Japan.
7. Myosin II isoforms play distinct roles in cytoskeleton organization, cell shape and cell migration
Masayuki Takahashi, Masahiro Kuragano, Yota Murakami
The Third Myanmar-Japan Symposium, 2016.12.3-4, Patheingyi, Myanmar.
8. Distinct roles of nonmuscle myosin II isoforms in cytoskeleton organization, cell shape and cell migration
Masayuki Takahashi
Special Seminar in Department of Chemistry, University of Yangon, 2016.12.5, Yangon, Myanmar.
9. エピゲノム複製：RNAi 依存ヘテロクロマチンの複製機構
村上洋太
岡崎フラグメント 50 周年記念シンポジウム, 2016.12.21, 名古屋市.

E. 外部資金の取得状況（2016.4–2017.3）

村上 洋太

挑戦的萌芽研究（代表）：
「転写・クロマチン制御に関与する non-coding RNA の網羅的探索」

高畑 信也

新学術領域研究（代表）：
「HP1 と FACT の共役によるグローバルな転写制御機構」

基盤研究（C）（代表）：
「クロマチン高次構造を制御するヒストンシャペロン」

F. 受賞関係

佐藤 勇太

第 53 回日本生化学会北海道支部例会 優秀ポスター賞(2016.7.8)
「細胞内における微小管とアクチン骨格の形成状態の同時解析」

鈴木 詔大

転写サイクル班会議 2016 優秀ポスター賞 (2016.9.5-7)
「分裂酵母における H3K36 メチル化酵素 Set2 依存的サイレンシング機構に関する研究」

触媒科学研究所 物質変換研究部門

(現教員)

教授 福岡 淳
准教授 中島 清隆
助教 小林 広和
助教 シュロトリ アビジット (2016年6月着任)

(研究概要)

我々は、固体触媒の分子設計と再生可能エネルギー・資源のための触媒反応開発に取り組んでいる。2016年度の主な成果を下記に示す。

【木質系バイオマスから基幹化学品の原料を創生する研究】

弱酸性の含酸素官能基を豊富に持つ炭素が、木質バイオマスを単糖へと加水分解する固体触媒となること、その炭素触媒が木材から合成できることを報告した。ユーカリ粉末を空气中 300 °C で酸化すると、弱酸性の官能基を多く持つ炭素触媒が得られる。この炭素触媒とユーカリ粉末を混合粉碎し、弱酸性の水溶液中で加熱搅拌すると、ユーカリの構成成分であるグルコース



図1 ユーカリを利用した循環型糖化プロセス

およびキシロースが 80-90%の収率で得られた (図 1)。反応後には木質由来の残渣と炭素触媒の混合物が得られるが、これを空気酸化すると活性な炭素触媒が合成できること、更にはその炭素触媒が繰り返し安定に使用できることがこの反応系の特徴である。混合粉碎によって得られるカーボン触媒と木材の混合粉末を用いた流通型反応システムも構築できおり、回分式反応器の反応特性を維持したまま糖類を連続生産することができるようになった。

バイオマスから誘導される糖類または糖アルコールを原料とし、基幹化学品の原料となる多価アルコールやフラン類の合成も検討している。エンジニアリングプラスチックのモノマーであるイソソルビドは、グルコースを水素化して得られる糖アルコールのソルビトールを硫酸で脱水することによって合成されている。我々は、分子サイズのマイクロ細孔をもつベータ型ゼオライトが硫酸に匹敵する高性能触媒となることを見出した。また、キシロースを脱水して合成されるフルフラールは、汎用的な有機溶剤 (THF やフルフリルアルコール) や樹脂原料 (1,5-ペンタンジオール) となる。我々は、酸性質を持つ金属酸化物 (含水ニオブ酸) が液体酸を凌駕する高性能触媒として機能し、キシロースからフルフラールを高収率で合成できることを報告した。これら 2 種類の糖変換用固体触媒は分離回収が容易であり、繰り返し使用しても活性低下がない高い安定性を示すことが大きな利点である。

【メソポーラスシリカ担持白金触媒の酸化性能を利用した冷蔵庫触媒の開発】

野菜や果物など様々な植物から放出されるエチレンは、野菜、果物、花の熟成を進める作用をもつため、定常的かつ効率的な除去が求められている。我々は、メソポーラスシリカ上に担持した数 nm の白金微粒子が、低温におけるエチレンの酸化除去において優れた能力を有することを見出した (図 2)。この触媒は 50 ppm の低濃度エチレンを 0 °C においても完全に除去することが可能であり、さらに魚肉類から発生する悪臭物質の分解にも有効である。この担持白金触媒は日立アプライアンス株式会社から発売される家庭用冷蔵庫の野菜室およびチルド室に搭載されている。

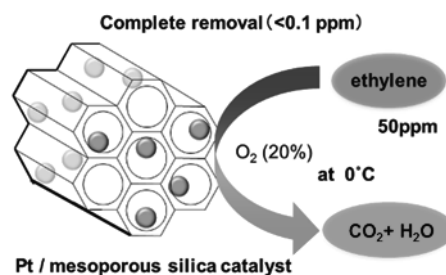


図2 メソポーラスシリカ担持白金ナノ粒子によるエチレンの低温酸化除去

A. 原著論文

1. Unprecedented selectivity in molecular recognition of carbohydrates by a metal-organic framework
M. Yabushita, P. Li, V. Bernales, H. Kobayashi, A. Fukuoka, L. Gagliardi, O. K. Farha, and A. Katz
Chem. Commun., Vol. 52, 7094-7097 (2016).
2. Air oxidation of activated carbon to synthesize a biomimetic catalyst for hydrolysis of cellulose
A. Shrotri, H. Kobayashi, and A. Fukuoka
ChemSusChem, Vol. 9, 1299-1303 (2016).
3. Synthesis of niobium-doped titanate nanotubes as solid acid catalysts
E. Wada, M. Kitano, K. Yamamoto, K. Nakajima, S. Hayashi, and M. Hara
Catal. Sci. Tech., Vol. 6, 4832-4839 (2016).
4. Complete furanics-sugar separations with metal-organic framework NU-1000
M. Yabushita, P. Li, H. Kobayashi, A. Fukuoka, O. Farha, and A. Katz
Chem. Commun., Vol. 52, 11791-11794 (2016).
5. Zeolite-templated carbon catalysts for adsorption and hydrolysis of cellulose-derived long-chain glucans: effect of post-synthetic surface functionalization
M. Yabushita, K. Techikawara, H. Kobayashi, A. Fukuoka, and A. Katz
ACS Sustainable Chem. Eng., Vol. 4, 6844-6851 (2016).
6. Hydrothermal synthesis of a layered-type W–Ti–O mixed metal oxide and its solid acid activity
T. Murayama, K. Nakajima, J. Hirata, K. Omata, E. J. M. Hensen, and W. Ueda
Catal. Sci. Tech., Vol. 7, 243-250 (2017).
7. Amorphous Nb₂O₅ as a selective and reusable catalyst for furfural production from Xylose in biphasic water and toluene
N. K. Gupta, A. Fukuoka, and K. Nakajima
ACS Catal., Vol. 7, 2430-2436 (2017).
8. Conversion of glycerol to acrolein by mesoporous sulfated zirconia-silica catalyst
H. Kobayashi, S. Ito, K. Hara, and A. Fukuoka
Chin. J. Catal., Vol. 38, 420-425 (2017).
9. Insights into supramolecular sites responsible for complete separation of biomass-derived phenolics and glucose in metal-organic framework NU-1000
M. Yabushita, P. Li, K. A. Durkin, H. Kobayashi, A. Fukuoka, O. K. Farha, and A. Katz
Langmuir, Vol. 33, 4129-4137 (2017).

B. 総説・解説・その他

1. 固体触媒法による木質バイオマスの選択的な分解
小林 広和
触媒, Vol. 58, pp. 159-162 (2016).
2. 固体ルイス酸による水中での糖変換反応
中島 清隆
触媒, Vol. 58, pp. 218-221 (2016).
3. Preface
A. Fukuoka
Chin. J. Chem., Vol. 38, pp. 419 (2017).
4. 担持金属触媒による低温エチレン酸化
中島 清隆, 福岡 淳
ペテロテック, Vol. 40, pp. 25-29 (2017).
5. メソポーラスシリカ担持白金触媒による低温エチレン酸化
中島 清隆, 福岡 淳
触媒, Vol. 59, pp. 25-31 (2017).
6. メソポーラスシリカ担持白金触媒による低温エチレン酸化
中島 清隆, 福岡 淳
セラミックス, Vol. 52, pp. 6-11 (2017).
7. メソポーラスシリカ担持白金触媒による低温エチレン酸化と冷蔵庫触媒としての応用
石戸 信広, 中島 清隆, 福岡 淳
工業材料, Vol. 65, pp. 49-53 (2017).

C. 著書

1. A study on catalytic conversion of non-food biomass into chemicals
M. Yabushita
Fusion of Chemical Sciences and Engineering, Springer-Verlag Singapore (2016).

D. 招待講演

1. Conversion of cellulosic biomass by heterogeneous catalysts (Keynote lecture)
A. Fukuoka
20th Annual Green Chemistry and Engineering Conference, American Chemical Society,
2016.6.14-16, Portland, USA.

2. Conversion of Cellulosic Biomass by Carbon Catalysts (Plenary Lecture)
A. Fukuoka
International Symposium on Catalytic Conversions of Biomass (ISCCB 2016), 2016.6.27-30, Taipei, Taiwan.
3. Conversion of cellulosic biomass by solid catalysts
A. Fukuoka
The 16th International Congress on Catalysis, 2016.7.3-8, Beijing, China.
4. Unique Microporous Catalysts for Upstream Biorefinery Processes: Metal-Organic Framework and Zeolite-Templated Carbon (Keynote lecture)
M. Yabushita, K. Techikawara, H. Kobayashi, A. Fukuoka, A. Katz
252nd ACS National Meeting & Exposition, 2016.8.21-25, Philadelphia, USA.
5. Biomass Conversion and Food Storage by Heterogeneous Catalysts
A. Fukuoka
Seminar at School of Materials and Engineering, Nankai University, 2016.10.12, Tianjin, China.
6. Conversion of Cellulosic Biomass by Solid Catalysts
A. Fukuoka
The 2nd International Symposium on Catalytic Science and Technology in Sustainable Energy and Environment (EECAT 2016), 2016.10.14, Tianjin, China.
7. 白金触媒によるエチレン酸化と野菜・果物の鮮度保持への応用
福岡 淳
触媒学会ナノ構造触媒研究会講演会「特異的ナノ構造のもたらす触媒作用」, 2016.11.4, 横浜市.
8. 炭素系触媒によるリグのセルロース分解
福岡 淳
平成 28 年度先端融合研究環（統合研究領域）シンポジウム「バイオマスの総合的有効利用に関するシンポジウム」, 2016.11.9, 神戸市.
9. Biomass Conversion by Heterogeneous Catalysts
A. Fukuoka
PCOSS-ICAT Joint International Symposium on Catalysis Science for Sustainable Society, 2016.12.9, Xiamen, China.
10. Depolymerization of cellulosic biomass by carbon catalysts
A. Fukuoka
Mini-symposium on Frontiers in Catalysis Research: Catalytic upgrading of cellulose, from fundamentals to practical applications, 2016.12.15, Eindhoven, The Netherlands.
11. Low-temperature oxidation of ethylene by platinum supported on mesoporous silica
A. Fukuoka
7th Asia-Pacific Congress on Catalysis (APCAT-7), 2017.1.17-21, Mumbai, India.

12. 固体ルイス酸によるバイオマス由来糖類からの有用フラン類・有機酸の合成
中島 清隆
第41回触媒化学融合研究センター講演会, 2017.2.3, つくば市.
13. ニオブ系酸化物の水中ルイス酸作用と糖変換への応用
中島 清隆
東北大学多元物質科学研究所, 第10回新機能無機物質探索研究センターシンポジウム, 2017.2.10, 仙台市.
14. Catalytic conversion of biomass: overview and perspectives
A. Fukuoka
NOVACAM Green Catalysis by Design Scientific Meeting & Student Winter School, 2017.2.22, Padova, Italy.
15. Development of solid catalyst-solid substrate reactions for efficient utilization of biomass
H. Kobayashi
日本化学会第97春季年会, 2017.3.16-19, 横浜市.
16. 触媒法バイオマス変換の現状と展望
福岡 淳
第119回触媒討論会特別シンポジウム, 2017.3.22, 八王子市.

E. 外部資金の取得状況 (2016.4–2017.3)

福岡 淳

科学技術振興機構・先端的低炭素化技術開発(ALCA), 革新的省・創エネルギー化学プロセス技術領域 (代表):

「新規高性能触媒の開発と流通式反応の適用およびグリニンの回収・利用」

中島 清隆

科学研究費補助金・若手研究(A) (代表):

「水中機能固体触媒を用いた植物由来炭化水素からのワンポット乳酸合成反応の構築」

科学技術振興機構・戦略的国際共同研究プログラム, 日本-EU 共同研究 (分担):

「バイオマス変換反応のための普遍元素触媒」

科学技術振興機構・先端的低炭素化技術開発 (ALCA), 特別重点技術領域「ホワイトバイオテクノロジーによる次世代化成品創出」 (代表):

「非可食バイオマスからカルボン酸およびアルコール類の高効率合成」

国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO), 受託研究 (分担):

「未利用熱エネルギーの革新的活用技術研究開発」

小林 広和

科学研究費補助金・若手研究(A) (代表):

「固体触媒による含窒素バイオマスリファイナリー」

F. 受賞関係

福岡 淳

平成 28 年度北海道大学研究総長賞優秀賞 (2017.1.30)

Outstanding Reviewer for Chemical Science, Royal Society of Chemistry (2017.2.9)

中島 清隆

平成 28 年度北海道大学研究総長賞奨励賞 (2017.1.30)

小林 広和

日本化学会第 66 回進歩賞, 日本化学会 (2017.3.17)

「バイオマスの効率的な利用を可能とする固体触媒 - 固体基質反応系の創生」

Abhijit Shrotri

Best Poster Award, 7th Asia-Pacific Congress on Catalysis (2017.1.20)

「Air-oxidation of activated carbon for hydrolysis of cellulose over weakly acidic functional groups」

触媒科学研究所 高分子機能科学研究部門

(現教員)

教授 中野 環

助教 王 ヤン (平成 28 年 11 月着任)

(研究概要)

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

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

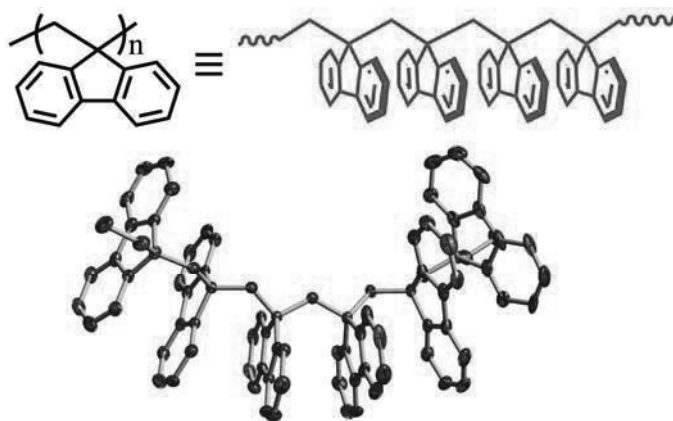


Figure 1. Structure of poly(dibenzofulvene), the first π -stacked vinyl polymer.

A. 原著論文

1. Photo Racemization and Polymerization of (R)-1,1'-Bi(2-naphthol).
Z. Zhang, Y. Wang, and T. Nakano, *T. Molecules*, **21**, 1541 (2016).
2. Sugar-based Cyclic Sulfite: Synthesis of (1->2)-D-Glucopyranan via Cationic Polymerization.
S. Shetty, Y. Koyama, and T. Nakano
Chem. Lett., Vol. 4, 901–906 (2015).
3. Synthesis and Properties of Modified Amylose Containing an Aryl Spacer at a Regular Interval in Its Main Chain
Y. Koyama and T. Nakano
Chem. Lett. Vol. 45, 1021-1023 (2016).
4. π -Stacked Poly(vinyl ketone)s with Accumulated Push-pull Triphenylamine Moieties in the Side Chain
H. Wang, Y. Wang, X. Ye, H. Hayama, H. Sugino, H. Nakano, and T. Nakano
Polym. Chem., Vol. 8, 708 – 714 (2017).

D. 招待講演

1. Chirality Induction to Polymers and Molecules Using Circularly Polarized Light
Tamaki Nakano
2016 Japan-USA Seminar on Polymer Synthesis: Polymer Synthesis for a Sustainable Future, 2016.6.25, Hilton Niseko Village, Hokkaido, Japan.
2. Helix Induction to Polymers Using Circularly Polarized Light
Tamaki Nakano
International Symposium on Pure & Applied Chemistry (ISPAC) 2016, 2016.8.17, Borneo Convention Centre, Kuchin, Sarawak, Malaysia.
3. Chirality of Light Creates Chirality of Molecules: Helix Induction to Polymers Using Circularly Polarized Light
Tamaki Nakano
International Conference on New Scintillations of Material Horizon (ICNSMH-2016) Sponsored by World Bank Project TEQIP-II, 2016.10.22, M.J.P. Rohilkhand University, Bareilly, India.
4. Induction of Molecular Chirality to Polymers Using Circularly Polarized Light
Tamaki Nakano
BIT's 6th Annual World Congress of Nano Science and Technology – 2016 Small is All, The Future of Nanotechnology", 2016.10.26, Holiday Inn Singapore Atrium, Singapore.
5. Chiral Polymer Synthesis Using Circularly Polarized Light (CPL)
Tamaki Nakano
Special Lecture at Nanyang Technological University, 2016.10.27, Singapore.

6. 制御コンホメーションを有する高分子の合成と機能

中野 環

統合物質創製化学研究推進機構第2回国内シンポジウム「統合物質創製を目指す融合研究」, 2017.1.27, 札幌.

E. 外部資金の取得状況 (2016.4-2017.3)

中野 環

三菱財団研究助成 (代表):

「円偏光を利用した光学活性高分子および低分子合成法の開発」

触媒科学研究所 触媒理論研究部門

(現教員)

教授 長谷川 淳也

准教授 中山 哲

(旧教員)

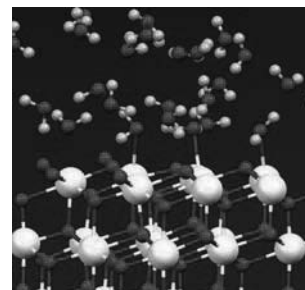
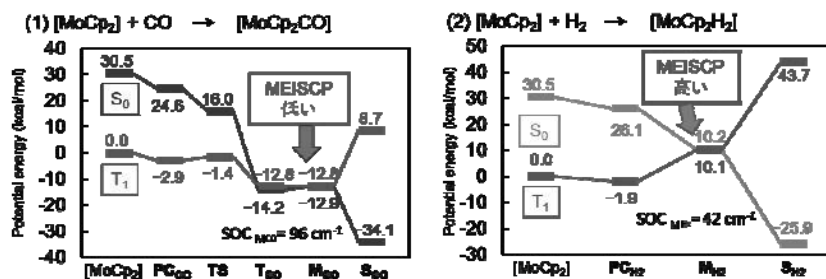
助教 中谷 直輝 (平成 29 年 1 月転出、現 首都大学東京 准教授)

(研究概要)

電子状態、分子構造、動力学など多面的な複雑性による触媒原理を明らかにするために、複雑な電子構造を高い精度で記述する電子理論、複雑な構造を持つ分子系を計算するための QM/MM 法、化学反応の動態を明らかにする AIMD 法、熱的な分子構造揺らぎを考慮する統計力学的解析手法などの開発と触媒反応への応用に取り組んでいる。2016 年度の主な成果は以下のとおりである。

【系間交差を経由する化学現象：スピンプロック】

第 6-8 族元素に属する遷移金属では、異なる二つのスピン状態のポテンシャル面が形成する交差面上の極小点 (MEISCP) が遷移状態となり、反応性を決める例が多く見受けられる。[MoCp₂] の基底状態は三重項状態であるが、[MoCp₂L] (L=CO, H₂) は一重項状態であるため、これらの配位子結合反応は系間交差を経由する。CO の場合、三重項状態の極小点近傍に MEISCP が見出されたのに対し、H₂ では MEISCP がエネルギー的に高い位置に見出された (図 1)。この結果は、CO の結合は容易であるが、水素分子ではより高い温度、圧力が必要であるという実験結果をよく説明する。また、MEISCP に至る反応座標について解析した結果、Cp-Mo-Cp 角を曲げるような配位子デザインによって、MEISCP に至る活性化エネルギーを低下することが明らかになった。



【固液界面における触媒反応メカニズムに関する研究】

酸化セリウムは表面に特異な酸・塩基点を持つため、特有の触媒機能を持つ。本研究では、第一原理計算により酸・塩基点の役割を解析し、それらの協働作用に着目した酸化セリウム触媒の機能について検討した。具体的には、第一原理分子動力学法を用いて水/酸化セリウム界面における水分子の状態を解析し、次に 2-シアノピリジンのアミドへの水和反応に取り組み、反応メカニズムと基質特異性の発現メカニズムの解明を行った。また、二酸化炭素とメタノールからのジメチルカーボネート合成に関して、反応メカニズムを調べた。酸化セリウムの表面酸素原子と二酸化炭素が結合した表面カーボネート種を経由する反応経路が有利であることが分かった。

【複雑な電子構造を計算する高精度電子理論の開発】

密度行列繰込み群 (DMRG) は、遷移金属錯体をはじめとする強い電子相関効果が現れる分子系の電子状態を計算する手法である。本研究では、広範な応用計算を可能にするため、専門的な知識や経験を要する DMRG の計算条件設定の自動化を完成させた。開発したプログラムを利用して DMRG-CASSCF/DMRG-CASPT2 計算を Fe₂S₂ クラスタや三核 Cr 錯体に適用し、分子構造や電子状態を明らかにした。

A. 原著論文

1. Facile Synthesis of 1,4-Bis(diaryl)-1,3-butadiynes Bearing Two Amino Moieties by Electrochemical Reaction-Site Switching, and Their Solvatochromic Fluorescence.
N. Kamimoto, N. Nakamura, A. Tsutsumi, H. Mandai, K. Mitsudo, A. Wakamiya, Y. Murata, J. Hasegawa, and S. Suga
Asian J. Org. Chem., Vol. 5, 373-379 (2016).
2. Highly Active and Robust Metalloporphyrin Catalysts for the Synthesis of Cyclic Carbonates from a Broad Range of Epoxides and Carbon Dioxide.
C. Maeda, J. Shimonishi, R. Miyazaki, J. Hasegawa, and T. Ema
Chem. Eur. J., Vol. 22, 6556-6563 (2016).
3. A DFT and multi-configurational perturbation theory study on O₂ binding to a model heme compound via the spin-change barrier.
Y. Kitagawa, Y. Chen, N. Nakatani, A. Nakayama, and J. Hasegawa
Phys. Chem. Chem. Phys., Vol. 18, 18137-18144 (2016).
4. Spin-Blocking Effect in CO and H₂ Binding Reactions to Molybdenocene and Tungstenocene: A Theoretical Study on the Reaction Mechanism via the Minimum Energy Intersystem Crossing Point.
K. Watanabe, N. Nakatani, A. Nakayama, M. Higashi, and J. Hasegawa
Inorg. Chem., Vol. 55, 8082-8090 (2016).
5. Matrix product operators, matrix product states, and ab initio density matrix renormalization group algorithms.
G. K. -L. Chan, A. Keselman, N. Nakatani, Z. Li, and S. R. White
J. Chem. Phys., Vol. 145, 014102 (2016).
6. Gold nanoparticles on OMS-2 for heterogeneously catalyzed aerobic oxidative α , β -dehydrogenation of α -heteroatom-substituted ketones.
D. Yoshii, X. Jin, T. Yatabe, J. Hasegawa, K. Yamaguchi, and N. Mizuno
Chem. Commun., Vol. 52, 14314-14317 (2016).
7. Electronic Polarization Effect of the Water Environment in Charge-Separated Donor-Acceptor Systems: An Effective Fragment Potential Model Study.
K. Yanai, K. Ishimura, A. Nakayama, M. W. Schmidt, M. S. Gordon, and J. Hasegawa
J. Phys. Chem. A, Vol. 120, 10273-10280 (2016).
8. Thermally activated delayed fluorescence OLEDs with fully solution processed organic layers exhibiting nearly 10% external quantum efficiency.
K. Albrecht, K. Matsuoka, D. Yokoyama, Y. Sakai, A. Nakayama, K. Fujita, and K. Yamamoto
Chem. Commun., Vol. 53, 2439-2442 (2017).

9. Density matrix renormalization group (DMRG) method as a common tool for large active-space CASSCF/CASPT2 calculations.
N. Nakatani and S. Guo
J. Chem. Phys., Vol. 146, 094102 (2017).
10. Hidden radical reactivity of the $[\text{FeO}]^{2+}$ group in the H-abstraction from methane: DFT and CASPT2 supported mechanism by the example of model iron (hydro) oxide species.
V. Kovalskii, A. Shubin, Y. Chen, D. Ovchinnikov, S. Ruzankin, J. Hasegawa, I. Zilberberg, V. N. Parmon
Chem. Phys. Lett., Vol. 679, 193-199 (2017).

B. 総説・解説・その他

1. Theoretical Study on Highly Active Bifunctional Metalloporphyrin Catalysts for the Coupling Reaction of Epoxides with Carbon Dioxide
J. Hasegawa, R. Miyazaki, C. Maeda, and T. Ema
Chem. Rec., Vol. 16, 2260-2267 (2016).
2. 計算化学とデータ科学による触媒材料開発研究
中山 哲
触媒, Vol. 58, 175 (2016).
3. A QM/MM Study of Absorption Spectra of Uracil Derivatives in Aqueous Solution
A. Nakayama
AIP Conf. Proc., Vol. 1790, 020018 (2016).
4. キャタリストインフォマティクス
長谷川 淳也
CICSJ Bulletin, Vol. 34, 109-111 (2016).
5. 第一原理シミュレーションによる固体酸化物抵抗変化型メモリの動作機構の検討
中山 哲
超精密加工専門委員会「超精密」, Vol. 22, 18-22 (2016).

D. 招待講演

1. Matrix Product Multi-Linear Algebra Library
N. Nakatani
International Workshop on Tensor Networks and Quantum Many-Body Problems, 2016.6.27, Kashiwa, Japan.
2. Role of the Acid-Base Sites in Catalytic Reactions at the Water/ $\text{CeO}_2(111)$ Interface: First-Principles Simulations
A. Nakayama
International Symposium on Pure & Applied Chemistry 2016, 2016.8.15-18, Kuching, Malaysia.

3. Transition states of spin-crossing reactions
J. Hasegawa
International Symposium on Pure & Applied Chemistry 2016, 2016.8.15-18, Kuching, Malaysia.
4. Ab initio Quantum Chemistry for Iron Complexes
N. Nakatani
Base Metal Catalysis Symposium, Princeton, 2016.9.2-3, NJ, USA.
5. Transition states of spin-crossing reactions
J. Hasegawa
EMN Meeting on Computation and Theory, 2016.10.10-14, Las Vegas, USA.
6. Catalytic Reactions at the Water/Ceria Interface: Role of the Acid-Base Sites
A. Nakayama
International Symposium on Multi-Scale Simulation of Condensed-Phase Reacting Systems, 2016.10.10-13, Nagoya, Japan.
7. Catalytic reactions at the liquid/metal-oxide interface: role of the acid-base sites
A. Nakayama
Japan-France-Spain Joint Symposium on Theoretical and Computational Science of Complex Systems, 2016.10.26-28, Kyoto, Japan.
8. 拘束条件を付したポテンシャル面上の最適化問題
長谷川 淳也
第3回電子状態理論シンポジウム, 2016.11.5, 早稲田大学, 東京.
9. Constraint Structure Optimization on Potential Energy Surface
J. Hasegawa
Thai-Japan Symposium in Chemistry, 2016.11.15, Chiang Mai, Thailand.
10. 酸化セリウム触媒の酸・塩基点の役割：第一原理シミュレーションによる解析
中山 哲
ポスト「京」重点課題⑤「エネルギーの高効率な創出，変換・貯蔵，利用の新規基盤技術の開発」第1回連携推進ワークショップ：触媒元素戦略研究との連携を求めて，2016.11.29-30，北海道大学，札幌.
11. 第一原理計算による酸化物 ReRAM と酸化物触媒の機能解明に向けて
中山 哲
九州大学先端物質化学研究所講演会 (Nanoscience and nanotechnology seminar) , 2017.3.7, 九州大学, 福岡県春日市.

E. 外部資金の取得状況 (2016.4-2017.3)

長谷川 淳也

新学術領域研究 (研究領域提案型) (計画研究、代表) :

「生体触媒反応場の精密制御に資する理論計算手法の開発と応用」

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

科学技術振興機構・戦略的創造研究推進事業 CREST（主たる共同研究者）：
「計算化学と迅速評価法によるメタン活性化触媒物質インフォマティクス構築」

科学技術振興機構・戦略的創造研究推進事業 ALCA（先端的低炭素化技術開発）
（主たる共同研究者）：
「理論化学計算による反応機構解明と触媒設計指針の確立」

中山 哲

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）：
「ナノスリット構造とハイブリッド化による *in silico* 触媒設計」

基盤研究(C)（代表）：
「不均一系触媒反応における熱揺らぎと溶媒効果の検討」

新学術領域研究（代表）：
「不揮発性抵抗変化メモリの動作機構解明と集積化への展開」

中谷 直輝

基盤研究(B)（分担）（代表：榊茂好）：
「遷移金属複合系の電子状態制御と構造、物性、反応の理論的研究」

若手研究(B)（代表）：
「遷移金属元素の内殻励起・内殻イオン化スペクトルの精密計算解析」

科学技術振興機構・科学技術人材育成のコンソーシアムの構築事業（次世代研究者育成プログラム）：
「連携型博士研究人材総合育成システムの構築」

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 松尾 保孝
助教 三友 秀之

(旧教員)

准教授 新倉 謙一 (平成 29 年 3 月転出、現 日本工業大学 創造システム工学科 教授)

(研究概要)

金ナノ粒子は光照射により表面プラズモン共鳴と呼ばれる現象を発現することが知られており、その応用に注目が集まっている。一方で、球状のみならず、ロッド状や三角形プレート状など、様々な形状の粒子を調製できる点でも魅力的な材料である。本研究分野では、生物に見られる生体分子の高度な分子認識と自己組織化に着目し、金ナノ粒子の表面状態や形状を操作することで金属ナノ粒子の集合体形成の制御を行い、新奇な物理現象の発見を機能性材料や薬物送達キャリアの開発につなげることをめざしている。本年度は、「DNA 固定化基板を利用したロッド状金ナノ粒子の配向固定化法の確立」と「大きさ・形状が異なる金ナノ粒子の細胞内取り込み効率の評価」の 2 点を中心に研究を推進した。①金ナノロッドはその異方的な形状に由来する 2 つのプラズモン吸収を示す。このプラズモン吸収は光の照射角度に依存するため、その応用にはナノ粒子を配向固定化することが望ましい。我々は、剛直なアニオン性高分子である二本鎖 DNA を基板上に固定化することで得られる DNA ブラシを足場とし、カチオン性の金ナノロッドを静電相互作用により吸着させることで様々な密度で金ナノロッドを配向固定化できることを明らかにした (図 1)。興味深いことに、DNA と金ナノロッド間の静電相互作用力が強いと金ナノロッドはランダムに吸着し、弱くすると配向することがわかった。②細胞が外部から物質を取り込む機構はいくつかあり、これは取り込む物質の大きさに依存することが明らかとなっている。効率よく細胞に導入可能なナノ粒子は薬剤送達キャリアとして有望であるため、現在盛んに研究されているものの、取り込む物質の形状の効果については未だ知見が少ない。そこで、我々は近年合成方法が確立された三角形プレート状ナノ粒子の細胞取り込みについて、球状粒子と比較しながら検討を行った。その結果、三角形プレート状ナノ粒子はサイズが大きくなるほど細胞内に取り込まれやすくなるという、球状粒子とは反対の相関を示す興味深い結果が得られた (図 2)。より表面積の大きな粒子はより多くの量の薬剤を送達できるため、三角形プレート状ナノ粒子は今後のバイオ応用に有効であると期待される。

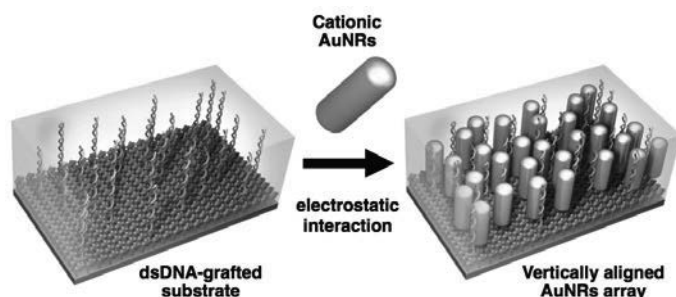


図 1. DNA ブラシ基板を足場としたロッド状金ナノ粒子の配向固定化方法のイメージ

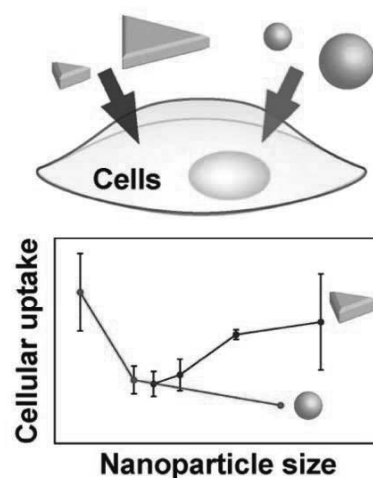


図 2. 大きさ・形状の異なる金ナノ粒子の細胞内への取り込み量 (効率) の評価

A. 原著論文

1. Thermoresponsive Assembly of Gold Nanoparticles Coated with Oligo(Ethylene Glycol) Ligands with an Alkyl Head
R. Iida, H. Mitomo, Y. Matsuo, K. Niikura, and K. Ijro
J. Phys. Chem. C, Vol. 120, 15846-15854 (2016).
2. Proton Conductivities of Lamellae-Forming Bioinspired Block Copolymer Thin Films Containing Silver Nanoparticles
H. Yabu, J. Matsui, M. Hara, S. Nagano, Y. Matsuo, and Y. Nagao
Langmuir, Vol. 32(37), 9484-9491 (2016)
3. Reverse Size Dependences of the Cellular Uptake of Triangular and Spherical Gold Nanoparticles
K. Nambara, K. Niikura, H. Mitomo, T. Ninomiya, C. Takeuchi, J. Wei, Y. Matsuo, and K. Ijro
Langmuir, Vol. 32(47), 12559-12567 (2016).
4. Efficient Cellular Protein Transduction Using a Coiled-coil Protein Carrier
K.-I. Sano, K. Iijima, N. Nakayama, K. Ijro, and Y. Osada
Chemistry Letters, Vol. 46(5), 719-721 (2017)

B. 総説・解説・その他

1. ナノポア（ナノサイズの穴）を用いた単分子センシング
居城邦治、三友秀之（訳）
パリティ Parity, Vol. 31(6), 23-31（丸善出版）(2016).

C. 著書

1. Stimuli-responsive structure control of gold nanoparticle assembly
H. Mitomo, K. Niikura, and K. Ijro
Stimuli-Responsive Interfaces -Fabrication and Application-, pp 127-145 (Springer), (2017).

D. 招待講演

1. DNA brushes as functional interfaces for bio/nano applications
K. Ijro, H. Mitomo, S. Nakamura, Y. Suzuki, A. Eguchi, Y. Matsuo, K. Niikura
The First International Symposium on Advanced Soft Matter, 2016.6.13-16, Sapporo, Japan.
2. 金ナノ粒子のベシクル状集合体と相分離構造解析
新倉 謙一
文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業微細構造解析プラットフォーム
2016 年度第 1 回ワークショップ, 2016.8.25, ウィンクあいち

3. Self-assembled 2D Monolayers and 3D Vesicle of Au Nanoparticles for Photonic and Biomedical Applications
K. Ijio
KJF-ICOMEF 2016, 2016.9.4-7, Fukuoka, Japan
4. Surface Engineering of Gold Nanoparticles for Functional Self-Assembly
K. Niikura
RIKEN CEMS Topical Meeting "Nanoparticles / Nanotubes / Nanosheets", 2016.9.7, Wako, Japan
5. 金ナノ粒子の自己集合を誘起する粒子表面分子の開発
新倉 謙一
PCXSS ワークショップ, 2016.9.8, 北海道大学
6. バイオテンプレートを用いたナノ構造組織体の設計
居城 邦治
第65回高分子討論会, 2016.9.14-16, 神奈川大学横浜キャンパス
7. Salmon DNA-based Preparation of Nanomaterials
K. Ijio
The 17th Chitose International Forum on Photonics Science & Technology (CIF17), 2016.11.14-15, Chitose, Japan
8. DNA Brush-Directed Self-Assembly of Gold Nanorods into Vertically Aligned Arrays
K. Ijio, S. Nakamura, H. Mitomo, Y. Matsuo and K. Niikura
The 11th SPSJ International Polymer Conference (IPC 2016), 2016.12.13-16, Fukuoka, Japan
9. Self-assembled Nanoparticles as Photonic and Biological Nanomaterials
K. Ijio
International Symposium on Materials for Chemistry and Engineering (IMCE 2017), 2017.2.3, Fukuoka, Japan

E. 外部資金の取得状況 (2016.4-2017.3)

居城 邦治

共同研究 (富士フイルム株式会社) (代表) :
「金属微細構造による光制御に関する基礎検討」

新倉 謙一

基盤研究(B) (代表) :
「B 細胞表層での分子認識制御によるユニバーサルナノワクチンの創製」

萌芽研究 (代表) :

「ウイルスを模倣した核酸内包金ナノプレート多面体構造の構築」

松尾保孝

新学術研究領域（分担）：
「生物規範階層ダイナミクス」

新学術研究領域（分担）：
「生物多様性を規範とする革新的材料技術」

挑戦的萌芽研究（分担）：
「バイオメテリックブロック共重合体を用いた3次元可視光メタマテリアルの創製」

NEDO 平成 27 年度第 2 回エネルギー・環境新技術先導プログラム（分担）：
「生物表面模倣による難付着・低抵抗表面の開発」

三友 秀之

若手研究(B)（代表）：
「可変ナノギャップを利用した表面増強ラマン散乱による生体高分子の高感度検出法
の開発」

研究助成（カシオ科学振興財団）（代表）：
「表面増強ラマン散乱による生体高分子の高感度検出を目指した柔軟に構造制御可能
な金ナノ構造体の創製」

研究助成（住友財団基礎科学研究助成）（代表）：
「新奇金ナノ構造体修飾方法の開発とナノスケール場の制御による機能創発」

研究助成（野口遵研究助成金）（代表）：
「DNA の塩基配列選択的メッキによるプラズモニックメタマテリアルの創製」

F. 受賞関係

居城 邦治

高分子学会三菱化学賞 (2016.9.14)
「バイオテンプレートを用いたナノ構造組織体の設計」

中村 聡

Asia NANO 2016, RSC Poster Award (2016.10.13)
“Immobilization of AuNRs by assistance of a DNA brush”

飯田 良

Asia NANO 2016, RSC Poster Award (2016.10.13)
“Thermoresponsive assembly of gold nanospheres and nanorods”

Jinjian Wei

Asia NANO 2016, Pan Stanford Publisher Poster Award (2016.10.13)
“Formation of gold nanoparticle vesicles induced by electrostatic repulsive interaction
between gold nanoparticles”

12th IUPAC International Conference on Novel Materials and their Synthesis(NMS-XII), Poster Award (2016.10.19)

“Formation of Gold Nanoparticle Vesicles by Fluorinated Surface Ligand in Solution”

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 海住 英生

助教 藤岡 正弥

(研究概要)

当研究室では、イオン伝導、スピン流、超伝導などの輸送現象に着目し、無機材料や金属材料を舞台に新機能発現や材料特性の向上、及び新規無機材料の開発における基盤研究に取り組んでいます。

最近、私たちは、新たなナノ構造スピントロニクス素子として、磁性薄膜のエッジを利用したナノスケール接合素子(=スピン量子十字素子)を提案しました。この素子は Fig. 1(a)に示すように、磁性薄膜のエッジとエッジの間に分子が挟まれた構造となっており、両磁性薄膜からの漏洩磁場の寄与によりスピンフィルター効果の発現が期待されます。このような新規スピndeバイスの創製に向け、低融点ガラスを用いた新たな作製プロセスを構築しました。その結果、熱圧着法により低融点ガラス間 $\text{Ni}_{78}\text{Fe}_{22}$ 磁性薄膜を作製することに成功しました(Fig. 1(b))。また、熱圧着後の $\text{Ni}_{78}\text{Fe}_{22}$ の保磁力は熱圧着前と比較して約 100 倍増大することがわかりました(Fig. 1(c))。これにより薄膜エッジから強い漏洩磁場が生じることも明らかになりました(Fig. 1(d))。これらの結果からスピン量子十字素子は新たなスピンフィルター効果素子への応用が期待されます。

さらに、私たちのグループでは、新超伝導物質の探索的研究を行っており、6-8 型マルチアンビルセルという超高压発生装置を用いて 10 GPa 以上の圧力を試料に印加し、材料探索を行っています。この装置を利用することで、従来にない新しい結晶構造を有する新規プラチナ系超伝導物質 LaPt_5As を発見しました(Fig. 2(a))。この物質は 2.6 K で超伝導転移し、金属間化合物の中では、最も長い c 軸長を有する超伝導物質です。プラチナで形成された四面体が陵共有する形で 2 次元上に広がった構造をとっており(Fig. 2(b, c, d))、バンド計算から、このプラチナ層が超伝導流を流す役割を担っていることがわかりました。従来、プラチナは超伝導に転移し難い元素の一つですが、本物質の電子状態や結晶構造の解析からプラチナ系超伝導物質に対する新たな知見が得られ、今後の材料探索の設計指針に役立つと期待されます。

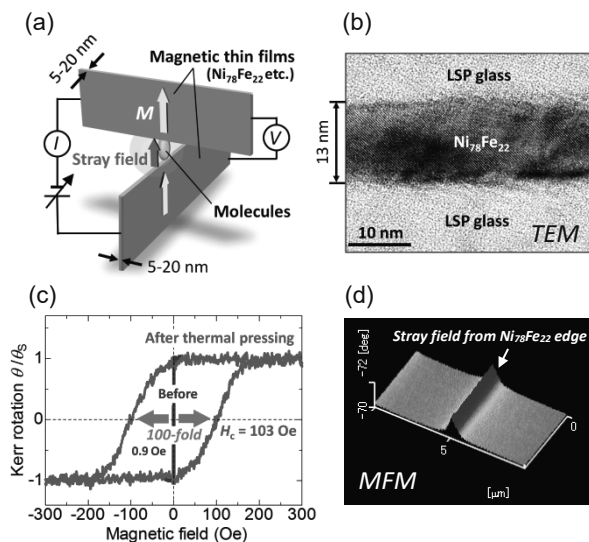


Fig. 1 (a) スピン量子十字素子. 低融点ガラス間 $\text{Ni}_{78}\text{Fe}_{22}$ 磁性薄膜の (b) 断面 TEM 像, (c) 磁化曲線. (d) $\text{Ni}_{78}\text{Fe}_{22}$ エッジから生じる漏洩磁場.

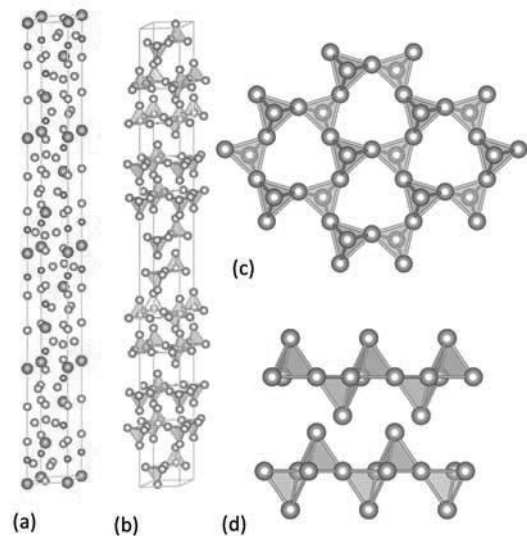


Fig. 2 (a) LaPt_5As の結晶構造. (b) Pt で形成された伝導層. (c) c 軸方向から見た Pt 層. (d) c 軸に垂直な方向から見た Pt 層.

A. 原著論文

1. Selective deposition of SiO₂ on ion conductive area of soda-lime glass surface
D. Sakai, K. Harada, Y. Hara, H. Ikeda, S. Funatsu, K. Uraji, T. Suzuki, Y. Yamamoto, K. Yamamoto, N. Ikutame, K. Kawaguchi, H. Kaiju and J. Nishii
Scientific Reports, Vol. 6, 27767-1–27767-7 (2016).
2. Discovery of the Pt-based superconductor LaPt₅As
M. Fujioka, M. Ishimaru, T. Shibuya, Y. Kamihara, C. Tabata, H. Amitsuka, A. Miura, M. Tanaka, Y. Takano, H. Kaiju and J. Nishii
Journal of the American Chemical Society, Vol. 138, 9927–9934 (2016).
3. Structural and magnetic properties of Ni₇₈Fe₂₂ thin films sandwiched between low-softening-point glasses and application in spin devices
T. Misawa, S. Mori, T. Komine, M. Fujioka, J. Nishii and H. Kaiju
Applied Surface Science, Vol. 390, 666–674 (2016).
4. Migration behavior of network-modifier cations at glass surface during electrical poling
T. Suzuki, J. Anzai, Y. Takimoto, K. Uraji, K. Yamamoto and J. Nishii
Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 452, 125–129 (2016).
5. Migration behavior of alkali and alkaline-earth cations in soda-lime silicate glass surface by electrical nanoimprint
S. Ikeda, K. Uraji, T. Suzuki, K. Yamamoto and J. Nishii
Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 453, 103–107 (2016).

D. 招待講演

1. Electrical imprint for fine patterning of silicate glasses
J. Nishii
The 3rd Glass Summit and Atomistic Simulations Workshop, 2016.4.5, China.
2. Fine pattern formation on silicate glasses under DC voltage application
J. Nishii, T. Misawa, M. Takei, S. Ikeda, T. Suzuki, K. Uraji and K. Yamamoto
International Congress on Glass, 2016.4.11, China.
3. 高圧合成法による新規 Pt 系超伝導体の発見
藤岡 正弥
第 57 回化合物新磁性材料専門研究会, 2016.6.15, 東京大学
4. Large magnetocapacitance effect in magnetic tunnel junctions at room temperature
H. Kaiju, T. Nagahama, J. Nishii and G. Xiao
Collaborative Conference on 3D & Materials Research, 2016.6.21, Korea.

5. New Intercalation Method for Layered Materials with Nanospace
M. Fujioka, H. Kaiju and J. Nishii
Nano S&T-2016, 2016.10.25, Singapore.
6. Behavior of alkali and alkaline-earth ions silicate glasses under DC voltage application
J. Nishii
CerSJ-GOMD Joint Symposium on Glass Science and Technologies co-located with The 57th Meeting on Glass and Photonic Materials & The 12th Symposium of Glass Industry Conferences of Japan, 2016.11.13, Kyoto University International Science Innovation Building.
7. Electrical nanoimprint
J. Nishii
The 33rd International Korea-Japan Seminar on Ceramics, 2016.11.18, Korea.
8. Large tunnel magnetocapacitance in magnetic tunnel junctions
H. Kaiju, T. Nagahama, O. Kitakami, J. Nishii and G. Xiao
7th Annual Congress on Materials Research and Technology, 2017.2.21, Germany.
9. Large magnetocapacitance effect at room temperature in magnetic tunnel junctions
H. Kaiju, T. Nagahama, O. Kitakami, J. Nishii and G. Xiao
3rd Annual World Congress of Smart Materials, 2017.3.17, Thailand.

E. 外部資金の取得状況（2016.4–2017.3）

西井 準治

挑戦的萌芽研究（代表）：

「電圧印加ナノインプリントを用いたガラス表面組成パターンニングと機能性付与」

NEDO エネルギー・環境新技術先導プログラム（代表）：

「多孔性材料と金属触媒との革新的複合化技術による高性能水素貯蔵材料の研究」

海住 英生

基盤研究(B)（代表）：

「強磁性ナノ接合を用いた巨大磁気キャパシタンス効果素子の創製」

挑戦的萌芽研究（代表）：

「磁気ナノ構造体における室温スキルミオンの発現とその低電流密度駆動」

スピントロニクス学術研究基盤と連携ネットワーク拠点共同研究プロジェクト（代表）：

「室温巨大磁気キャパシタンス効果の発現とメカニズム解明」

藤岡 正弥

若手研究(B)（代表）：

「電界効果型ダイヤモンドアンビルセルの開発による未知領域の物性探索」

Nanotech Career-up Alliance（代表）：
「超高圧を利用した新規機能性物質の創出」

F. 受賞関係

海住 英生

第 77 回応用物理学会秋季学術講演会 Poster Award (2016.9.16)

「薄膜エッジを利用した $\text{Ni}_{78}\text{Fe}_{22}/\text{Alq}_3/\text{Ni}_{78}\text{Fe}_{22}$ ナノ接合の作製とその構造・電気伝導特性」

第 64 回応用物理学会春季学術講演会 Poster Award (2017.3.14)

「Inverse Tunnel Magnetocapacitance in Fe/Al-oxide/ Fe_3O_4 」

Imad Chelali

The MSSJ Prize for the Presentation of an Excellent Paper (oral) (2016.7.10)

「Synthesis of Transition Metal-Based High-Tc Superconducting Micro-Wire Using Bio-Polymer」

木下 拓也

平成 28 年度日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会優秀発表賞 (2016.10.28)

「コロナ放電処理で作製したプロトン伝導ガラスの評価」

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	
特任講師	佐藤 精一	(平成 29 年 4 月昇任)
助教	亀山 武志	
助教	山田 大翔	(平成 28 年 4 月着任)

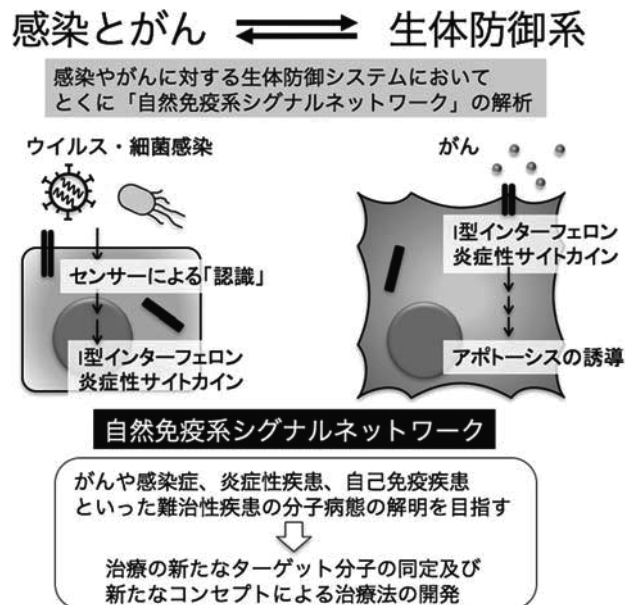
(研究概要)

分子生体防御分野は理学部および総合化学院の協力講座となっており、基礎医学とくに免疫学と化学との橋渡しの役割の実現を目指しています。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ます。

人類の歴史は、様々な微生物との格闘の歴史であったといっても過言ではないほど、このような小さな生き物は大きな影響を我々の生命や生活に与えてきました。顕微鏡の発見とともに、感染症が病原微生物によって引き起こされるものであることが明らかになったのも、つい 100 年ほど前のことであります。現在においても、人と微生物との攻防戦は未だに収束を迎えておりません。実際、近年にみられる麻疹/インフルエンザの流行や、SARS などの新興ウイルスの出現が報告されているなど、病原微生物をコントロールするには至っていません。そのため感染症制御の問題は、社会的に必要性の高い重要な研究課題であると認識しております。当研究室では、このような問題に対して分子レベルでアプローチすることを進めております。

最近の研究から我々生体は、病原微生物を排除する巧妙な防御システムを備えていることが明らかとなってきました。病原体の感染が様々な疾患の病態増悪因子であることはいまでもありません。また、もう一つの大きな問題としてがんの克服があります。がん細胞の出現に対しても類似の生体防御システムが関与していることが示されております。

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、具体的には、感染やがんに着目し、これらに対する生体防御システムの細胞応答について分子レベルでの解析を行っています。我々はこの生体防御の最も初めのプロセスと考えられる『認識機構』に着目し、新たな認識受容体の探索を行い、その下流のシグナル伝達経路の解析を進めることで、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おります。



A. 原著論文

1. Constitutive aryl hydrocarbon receptor signaling constrains type I interferon-mediated antiviral innate defense.
T. Yamada, H. Horimoto, T. Kameyama, S. Hayakawa, H. Yamato, M. Dazai, A. Takada, H. Kida, D. Bott, A.C. Zhou, D. Hutin, T.H. Watts, M. Asaka, J. Matthews, A. Takaoka
Nat. Immunol., Vol. 17, 687-694 (2016).

B. 総説・解説・その他

1. 肝炎ウイルスに対するパターン認識受容体を介する自然免疫認識機構
高岡 晃教, 榎谷 亜美子, 勝山 直哉
生化学, Vol. 88, pp. 419-424 (2016).
2. ウイルス感染の宿主防御に関する分子メカニズム
高岡 晃教
化学療法の領域, 第 4 号 pp.5-7 (2016)
3. 内因性のリガンドによる Ah 受容体の恒常的な活性化はウイルスの感染による I 型インターフェロンの産生の誘導を抑制する
山田 大翔, 高岡 晃教
ライフサイエンス新着論文レビュー (FIRST AUTHOR'S (Web)), 2016. 5. 30.
4. 内在性のリガンドによる芳香族炭化水素受容体 (AHR) の恒常的な活性化はウイルス感染に対する I 型インターフェロン応答を抑制する
山田 大翔, 堀本 啓大, 亀山 武志, 早川 清雄, 大和 弘明, 太宰 昌佳, 高田 礼人, 喜田 宏, Debbie Bott, Angela C. Zhou, David Huntin, Tania H. Watts, 浅香 正博, Jason Matthews, 高岡 晃教
北海道医学雑誌, Vol. 91 (2), pp.80 (2016).
5. FICZ Exposure and Viral Infection in Mice.
T. Yamada, A. Takaoka
Bio-protocol, Vol.7 (1), e2096 (2017).
6. *In vitro* Treatment of Mouse and Human Cells with Endogenous Ligands for Activation of the Aryl Hydrocarbon Receptor.
T. Yamada, A. Takaoka
Bio-protocol, Vol. 7(1), e2097 (2017).
7. 芳香族炭化水素受容体 AHR シグナルを介する自然免疫インターフェロン経路の新たな制御機構
山田 大翔, 高岡 晃教
医学のあゆみ, Vol. 260, No. 10, pp. 913-915 (2017).

D. 招待講演

1. 感染とがんに対する自然免疫シグナル制御
高岡 晃教
国立長寿医療研究センター 特別講演, 2017.3.22, 名古屋
2. Nucleic acid sensor-mediated IFN response against viral infection
高岡 晃教
第64回日本ウイルス学会学術集会, 2016.10.25, 札幌

E. 外部資金の取得状況 (2016.4-2017.3)

高岡 晃教

基盤研究(A) (代表)

「抗ウイルス状態の誘導を増強する新たな転写後制御メカニズム」

肝炎等克服実用化研究事業 B型肝炎創薬実用化等研究事業 (厚生労働省、AMED) (分担)

「B型肝炎ウイルス感染の持続感染を再現する効率的な培養細胞評価系の開発に関する研究」

挑戦的萌芽研究 (分担)

「食品由来の核酸による新規口腔内免疫システム活性化に関する基礎的研究」

公益財団法人伊藤医薬学術交流財団 第22回学会等助成金

亀山 武志

挑戦的萌芽研究 (分担)

「食品由来の核酸による新規口腔内免疫システム活性化に関する基礎的研究」

山田 大翔

研究活動スタート支援 (代表)

「ダイオキシン類曝露による自然免疫応答抑制機構の解明」

F. 受賞関係

佐藤 精一

2016年度北海道大学遺伝子病制御研究所『東市郎基金』(国際学会旅費助成) 受賞

山田 大翔

ICI-FIMSA Travel Awards (Australia, 2016)

「Constitutive AHR signaling-mediated modulation of antiviral IFN response」

北海道大学医学部フラテ研究奨励賞 (2017)

「ウイルス感染に対する宿主自然免疫シグナル制御機構の解析」

北海道医学会研究奨励賞 (2017)

「内在性のリガンドによる芳香族炭化水素受容体（AHR）の恒常的な活性化はウイルス感染に対する I 型インターフェロン応答を抑制する」

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 昆 俊亮
助教 丸山 剛

(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う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. Rab5-regulated endocytosis plays a crucial role in apical extrusion of transformed cells.
Saitoh, S., Maruyama, T., Yako, Y., Kajita, M., Fujioka, Y., Ohba, Y., Kasai, N., Sugama, N., Kon, S., Ishikawa, S., Hayashi, T., Yamazaki, T., Tada, M., and Fujita, Y.
Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA, Vol. 114 (12), E2327-E2336 (2017).
2. Plectin is a novel regulator for apical extrusion of RasV12-transformed cells.
Kadeer, A., Maruyama, T., Kajita, M., Morita T., Sasaki, A., Ohoka, A., Ishikawa, S., Ikegawa, M., Shimada, T., and Fujita, Y.
Scientific Reports, Vol. 7:44328 (2017).

D. 招待講演

1. 細胞非自律的なワールブルグ様代謝変化によりがん変異細胞は排除される
昆 俊亮
第4回がん代謝研究会, 2016.7.7-8, 鹿児島.
2. Cell competition in mammalian carcinogenesis
Yasuyuki FUJITA
CELL COMPETITION IN FLIES AND MICE in The Allied Genetics Conference 2016, 2016.7.13-17, フロリダ.
3. EDAC (Epithelial Defense Against Cancer)
藤田 恭之
第25回日本Cell Death学会学術集会, 2016.9.10, 東京.
4. 細胞競合がもたらすワールブルグ効果様の代謝変化
藤田 恭之
第75回日本癌学会学術総会, 2016.10.6-8, 横浜.
5. ワールブルグ効果様代謝変化は変異細胞を上皮層より排除する
昆 俊亮
第75回日本癌学会学術総会, 2016.10.6-8, 横浜.
6. Cell competition and Warburg effect
Yasuyuki FUJITA
Cell Competition, Apoptosis and Cancer, 2016.10.25-26, スペイン.
7. Cell Competition and Warburg effect
藤田 恭之
第39回日本分子生物学会年会, 2016.11.30-12.2, 横浜.
8. 正常上皮細胞と変異細胞間に生じる細胞競合
藤田 恭之
第16回日本再生医療学会総会, 2017.3.7-9, 仙台.

E. 外部資金の取得状況（2016.4-2017.3）

藤田 恭之

新学術領域研究（領域代表）：

「細胞競合：細胞社会を支える適者生存システム」

新学術領域研究（領域代表）：

「正常上皮細胞と変異細胞間に生じる細胞競合の分子メカニズムの解明」

新学術領域研究（領域代表）：

「次世代の細胞競合研究者養成のための「細胞競合国際ネットワーク」構築」

基盤研究（A）（代表）：

「正常上皮細胞が保持する抗腫瘍メカニズムの解明」

戦略的国際科学技術協力推進事業（スイス）（代表）：

「細胞競合を利用した革新的がん予防法の確立-超早期がんの診断と除去を目指して-」

国際共同研究事業（スイス）（代表）：

「正常上皮細胞と変異細胞間に生じる細胞競合の統合的研究—新規癌予防薬開発を目指して」

株式会社カン研究所（平成 28 年度）（代表）：

「正常上皮細胞変異細胞間の細胞競合を利用した新規がん予防・治療薬の開発」

大塚製薬株式会社（平成 28 年度）共同研究助成金（代表）：

「癌細胞と正常上皮細胞間あるいは悪性度の異なる癌細胞間の相互作用の制御に関わる創薬」

丸山 剛

研究活動スタート支援（代表）：

「癌細胞から正常細胞への細胞外プッシュミューアウトシグナル関連分子の同定」

革新的がん医療実用化研究事業（代表）：

「細胞競合による変異細胞排除機構を応用した新規がん予防・治療薬の開発」

JST さきがけ（代表）：

「癌細胞から正常細胞への細胞外プッシュミューアウトシグナル関連分子の同定」

掛布 真愛

若手研究（B）（代表）：

「正常上皮細胞と変異細胞間の細胞競合を利用した新規がん予防・治療法の開発」

竹内 康人

特別研究員奨励費：

「Myosin oscillation による新しい細胞間コミュニケーションの解明」

森田 智子

若手研究 (B) (代表) :

「細胞競合を標的とした新規がん治療薬・診断マーカーの開発」

齋藤 沙弥佳

特別研究員奨励費 :

「正常上皮細胞と変異細胞の境界におけるエンドサイトーシス機構の変化」

八子 優太

特別研究員奨励費 :

「正常上皮細胞と Ras 変異細胞の境界で特異的に機能するタンパク質の探索」

佐々木 彩名

特別研究員奨励費 :

「発がんにおける「細胞競合」の意義の解明」

石橋 公二郎

特別研究員奨励費 :

「代謝経路解析による細胞競合の分子メカニズムの解明」

物質・材料研究機構 界面エネルギー変換材料化学研究室

(現教員)

客員教授 野口 秀典 (平成 29 年 4 月昇任)

客員准教授 岡本 章玄 (平成 29 年 4 月着任)

(旧職員)

客員教授 魚崎 浩平 (平成 29 年 3 月転出、現 物質・材料研究機構 フェロー)

(研究概要)

界面エネルギー変換材料化学研究室では、電子移動が主役を演じる固体/溶液/生体界面で化学反応を主な対象として、電極触媒、二次電池関連電極反応、および生体機能に着目した触媒材料の開発、ならびに電気細菌そのものを電極触媒とした固液界面エネルギー変換反応に関する基礎的研究を行っています。このような不均一反応や生体反応は、気相や溶液中でのいわゆる均一反応に比べると、理解はまだまだ不十分です。その大きな原因は、不均一反応の舞台である固体表面、生体表面（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。

具体的には、電子移動が主役を演じる固体/溶液/生体界面での化学反応を主な対象として、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、およびこれら表面の構造・電子状態の高分解能（原子・分子レベル）測定法の開発、反応の高時間分解能（ナノ秒～フェムト秒）追跡などの研究を通して、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。さらに、細胞外電子移動、生細胞代謝制御、有価物質の微生物による生産、生細胞の環境予測機構などの解明を行い、電気化学のみならず分子生物学、微生物学を基礎とする微生物を利用した高効率なエネルギー変換システム開発に関する研究を並行して展開しています。

最近の成果として以下の 2 つがあげられます。Ca²⁺イオン応答性タンパク質であるカルモジュリンの配向を制御しながら固体基板上に固定化させることで、生体機能を容易に解析可能になった（図 1）。また、細胞外電子移動を媒介する外膜フラボシトクロム酵素の非共有結合性反応中心を置換することで、電子移動速度を制御することが可能になった（図 2）。

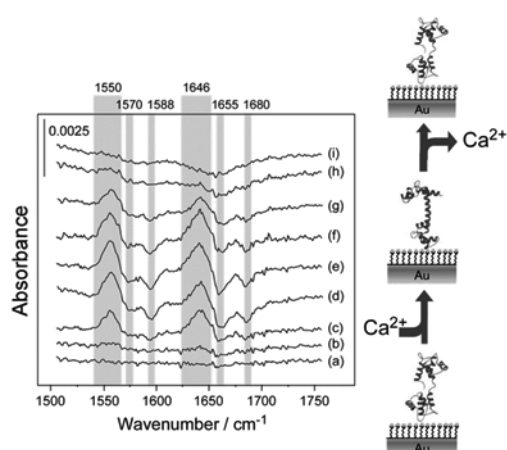


図 1 カルモジュリンの Ca²⁺イオン濃度に対するスペクトル変化および構造変化

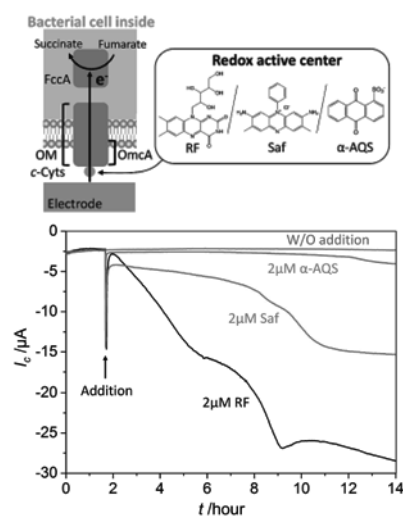


図 2 外膜フラボシトクロムの反応中心を置換した際の有機酸の酸化電流の時間変化。

A. 原著論文

1. Spectroelectrochemical evidence of the role of viologen moiety as an electron transfer mediator from ITO substrate to a Pt complex acting as a confined molecular catalyst for hydrogen evolution reaction
C. Kurniawan, H. Noguchi, and K. Uosaki
Electrochem. Commun. Vol. 62, 56-59 (2016).
2. Ligand effect of SnO₂ on a Pt–Ru catalyst and the relationship between bond strength and CO tolerance
T. Takeguchi, A. Kunifuji, N. Narischat, M. Ito, H. Noguchi, K. Uosaki, and S. R. Mukai
Catal. Sci. Technol. Vol. 9, 3214-3219 (2016).
3. Gold Nanoparticle Decoration of Insulating Boron Nitride Nanosheet on Inert Gold Electrode Towards an Efficient Electrocatalyst for the Reduction of Oxygen to Water”
G. Elumalai, H. Noguchi, A. Lyalin, T. Taketsugu, K. Uosaki
Electrochem. Commun. Vol. 66, 53-57 (2016).
4. Biofunctionality of Calmodulin Immobilized on Gold Surface Studied by Surface Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy – Ca²⁺ Induced Conformational Change and Binding to a Target Peptide”
H. Noguchi, T. Adachi, A. Nakatomi, M. Yazawa, K. Uosaki
J. Phys. Chem. C, Vol. 120, 16035-16041 (2016).
5. Highly Efficient Electrochemical Hydrogen Evolution Reaction at Insulating Boron Nitride Nanosheet on Inert Gold Substrate “
K. Uosaki, G. Elumalai, H. Dinh, A. Lyalin, T. Taketsugu, H. Noguchi
Sci. Rep., Vol. 6, 32217 (2016).
6. Flavin as an Indicator of the Rate-Limiting Factor for Microbial Current Production in *Shewanella oneidensis* MR-1
J. Saito, K. Hashimoto, A. Okamoto
Electrochim. Acta, Vol. 216, 261-265 (2016).
7. Acceleration of Extracellular Electron Transfer by Alternative Redox-Active Molecules to Riboflavin for Outer-Membrane Cytochrome *c* of *Shewanella oneidensis* MR-1
Y. Tokunou, K. Hashimoto, A. Okamoto
J. Phys. Chem. C, Vol. 120, 16168-16173 (2016).
8. Broader energy distribution of CO adsorbed at polycrystalline Pt electrode in comparison with that at Pt(111) electrode in H₂SO₄ solution confirmed by potential dependent IR/visible double resonance sum frequency generation spectroscopy”
S. Yang, H. Noguchi, K. Uosaki
Electrochim. Acta Vol. 235, 280-286 (2017).

9. *In situ* electrochemical enrichment and isolation of a magnetite-reducing bacterium from a high pH serpentinizing spring
A. R. Rowe, M. Yoshimura, D E. LaRowe,, L. J. Bird, J. P. Amend, K, Hashimoto, K. H. Nealson, A. Okamoto
Environ. Microbiol. (2017) DOI 10.1111/1462-2920.13723
10. Tracking electron uptake from a cathode into *Shewanella* cells: implications for generating maintenance energy from solid substrates.
A. R Rowe, P. Rajeev, A. Jain, S. Pirbadian, A. Okamoto, J. A Gralnick, M. Y El-Naggar, K. Nealson
bioRxiv (2017) DOI: 10.1101/116475

B. 総説・解説・その他

1. Cation-limited kinetic model for microbial extracellular electron transport via an outer membrane cytochrome *C* complex
A. Okamoto, Y. Tokunou, J. Saito,
Biophysics and Physicobiology, Vol. 13, 71-76 (2016).
2. 環境技術へと資する細胞外電子移動の速度論研究
岡本章玄、徳納吉秀、斎藤淳貴
Bioscience & Industry, Vol. 74, 284-288 (2016).
3. 廃水処理実用技術としての微生物燃料電池：サイエンスから実用化へ
中西周次、岡本章玄、橋本和仁
Electrochemistry, Vol. 84(2), 93-98 (2016).

D. 招待講演

1. Ultrafast Photoenergy Conversion Processes at Solid/Liquid Interface
H. Noguchi, K. Uosaki
12th Korean-Japan Symposium on Frontier Photoscience (KJFP-2016), 2016. 4.3-8, Osaka, Japan.
2. 膜タンパク質を介した微生物電子輸送機構
岡本章玄
超循環型社会の創出に向けた微生物電気化学イノベーションワークショップ, 2016. 7.20, 東京大学
3. 電極/溶液界面をプローブする非線形分光
野口秀典
電池材料解析技術セミナー, 2016. 9.6, つくば

4. Electric properties of Outer Membrane Flavocytochromes in *Shewanella oneidensis* MR-1
A. Okamoto
Asia Pacific International Society for Microbial Electrochemistry and Technology 2016, 2016. 9.1, Busan, Korea.
5. Electrochemical Monitoring for Extracellular Electron Transport Kinetics in *Shewanella oneidensis* MR-1
A. Okamoto
Asia Pacific International Society for Microbial Electrochemistry and Technology meeting 2016, 2016. 9.1, Busan, Korea.
6. バイオプロセスを加速する細菌・電極界面の電気膜タンパク質
岡本章玄
極限環境生物学会第17回シンポジウム, 2016. 11.17, 東京工業大学すずかけ台

F. 外部資金の取得状況（2016.4–2017.3）

野口 秀典

科学技術振興機構・戦略的創造研究推進事業「ALCA-SPRING」（分担）：

「新原理に基づく金属負極を有する高性能新電池の創製／新規アニオン伝導性電解質の研究開発」

新エネルギー・産業技術総合開発機構 固体高分子形燃料電池利用高度化技術開発事業
普及拡大化基盤技術開発（PEFC 解析技術開発）（分担）：

「触媒・電解質・MEA 内部現象の高度に連成した解析、セル評価」

共同研究（花王株式会社）（分担）：

「界面における機能性分子の吸着構造およびダイナミクスの追跡」

共同研究（新日鐵住金株式会社）（分担）：

「Pt/Pd コアシェルモデル触媒及び実触媒の電気学特性評価及び活性機構の解明」

岡本 章玄

革新的先端研究開発支援事業（AMED-PRIME）「微生物叢と宿主の相互作用・共生の理解と、それに基づく疾患発症のメカニズム解明」（代表）：

「発現マッピング法による細菌叢電気相互作用の追跡と制御基盤の構築」

日本学術振興会 科研費 若手研究（A）（代表）：

「発酵代謝を加速する電極触媒細菌のハイブリッド呼吸の分子機構解明と制御」

公益財団法人住友財団 基礎化学研究助成（代表）：

「再構成した膜タンパク質凝集体を用いた細菌ナノワイヤー導電機構の研究」

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 山浦 一成
客員准教授 辻本 吉廣 (2017 年 4 月着任)

(旧教員)

客員教授 室町 英治 (2017 年 3 月転出、現 NIMS 審議役)

量子力学の原理に基づく性質を特徴とする物質(トポロジカル絶縁体、強相関酸化物、高温超伝導体、マルチフェロイック酸化物等)の機能性を社会実装レベルに高めるため、NIMS の卓越した研究環境を背景として、新物質探索・結晶育成(高温高压合成設備等)、精密構造解析(放射光 X 線ライン等)、先端物性評価(磁化・輸送特性測定設備等)などを実施して、優れた量子機能性物質を創製し、新材料シーズの開拓に取り組んでいます。また、量子機能性の学理を探索しています。

例えば、国民医療の質の向上には、微弱な生体磁気のイメージングを可能にする先端医療技術や、生体分子の動態・相互作用を解明する高度センシング技術が有効です。超伝導量子干渉素子(SQUID)を基礎とする生体磁気計測デバイスはこれらの技術の進展に有望な機会を与えています。さらにトポロジカル絶縁体を基礎とするデバイスは、極めて微弱な生体磁気を比較的明瞭に検出できる可能性が高いため、新技術の芽として注目されています。

トポロジカル絶縁体の一種であるワイル半金属と考えられる EuMnBi_2 の研究がグローバルに進展しています。トポロジカル絶縁体の多くは結晶表面にその特徴が現れますが、この物質ではバルク特性に現れている可能性が高く、新材料シーズとして有望です。本研究室では、Bi と同族で原子番号が 1 周期分小さい Sb の全置換体(EuMnSb_2)の結晶を育成し、その機能性を評価しています。この研究により、これまで不明瞭だった重い金属 Bi のスピン軌道相互作用の役割がより明確になると期待でき、この研究を通して得られた知見を新材料シーズの設計に反映します。

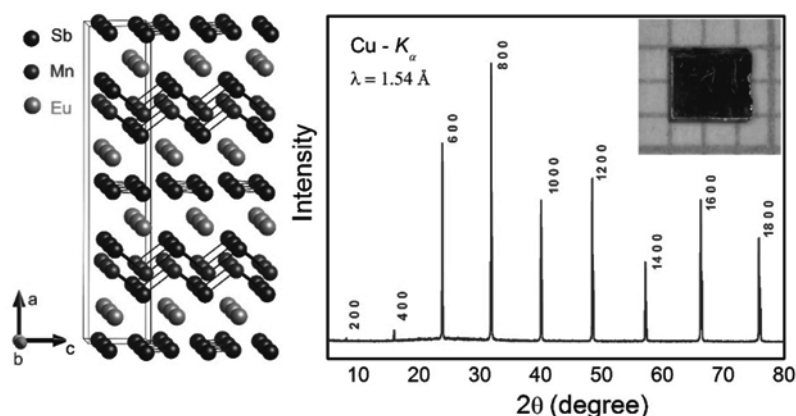


図1 EuMnBi_2 の結晶構造の模式図(左)とX線パターン(右)と結晶写真(右、挿入)。下地の方眼の1辺は1 mm。フラックス法で育成した。

A. 原著論文

1. Five-Fold Ordering in High-Pressure Perovskites RMn_3O_6 ($\text{R} = \text{Gd-Tm}$ and Y)
L. Zhang, Y. Matsushita, K. Yamaura, and A. A. Belik
Inorg. Chem., Vol. 56, 5210-5218 (2017).
2. A layered wide-gap oxyhalide semiconductor with an infinite ZnO_2 square planar sheet: $\text{Sr}_2\text{ZnO}_2\text{Cl}_2$
Y. Su, Y. Tsujimoto, A. Miura, S. Asai, M. Avdeev, H. Ogino, M. Ako, A. A. Belik, T. Masuda, T. Uchikoshi, and K. Yamaura
Chem. Commun., Vol. 53, 3826-3829 (2017).
3. Strongly gapped spin-wave excitation in the insulating phase of NaOsO_3
S. Calder, J. G. Vale, N. Bogdanov, C. Donnerer, D. Pincini, M. Moretti Sala, X. Liu, M. H. Upton, D. Casa, Y. G. Shi, Y. Tsujimoto, K. Yamaura, J. P. Hill, J. van den Brink, D. F. McMorrow, and A. D. Christianson
Phys. Rev. B, Vol. 95, 020413(R)-1-020413(R)-5 (2017).
4. The role of nonmagnetic d^0 vs. d^{10} B-type cations on the magnetic exchange interactions in osmium double perovskites
H. L. Feng, K. Yamaura, L. H. Tjeng, and M. Jansen
J. Solid State Chem., Vol. 243, 119-123 (2016).
5. $\text{Ba}_2\text{NiOsO}_6$: A Dirac-Mott insulator with ferromagnetism near 100 K
H. L. Feng, S. Calder, M. P. Ghimire, Y.-H. Yuan, Y. Shirako, Y. Tsujimoto, Y. Matsushita, Z. Hu, C.-Y. Kuo, L. H. Tjeng, T.-W. Pi, Y.-L. Soo, J. He, M. Tanaka, Y. Katsuya, M. Richter, and K. Yamaura
Phys. Rev. B, Vol. 94, 235158-1-9 (2016).

D. 招待講演

1. $\text{Ba}_2\text{NiOsO}_6$: a ferromagnetic Dirac-Mott insulator -- a new magnetic semiconductor? --
K. Yamaura
The 12th Hokkaido University–Nanjing University–NIMS/MANA Joint Symposium, 2016.7.29–30, Sapporo, Japan.
2. High-pressure and high-temperature synthesis of a ferromagnetic double perovskite osmium oxide
K. Yamaura
Symposium B-2, Forefront of studies of strongly correlated nanomaterials, MRS-J 2016, 2016.12.19-20, Yokohama, Japan.

E. 外部資金の取得状況（2016.4-2017.3）

山浦 一成

基盤研究(B)（代表）：

「常温で導電体から絶縁体へ急変するスレーター材料の研究」

挑戦的萌芽研究（代表）：

「革新的な 5 d 電子機能性材料のシーズ開発」

日本学術振興会・二国間交流事業オープンパートナーシップ共同研究（代表）：

「強いスピン軌道相互作用による室温磁気抵抗材料の改良」

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 白幡 直人 (H29 年 4 月 着任)

(研究概要)

当光機能材料化学研究室では太陽光利用技術の高度化を図るため、光触媒などの「光誘起機能性材料」の研究開発を行っている。組成や形態を制御したナノ金属、有機/無機半導体材料の創製およびヘテロ集積・複合化を行うことにより、太陽光の高度吸収利用および化学エネルギーへの効率的な変換を目指す。また、反応場の制御や理論計算とその場計測の連携による光子・電子・分子間の相互作用や反応活性種・反応パス等メカニズム究明を進めることで、新材料の開発に重要な設計指針を提供すると共に、新原理・新機能の発掘も推進している。これらの研究を通じ、VOC（揮発性有機化合物）など種々有害有機物を効率的に分解・除去できる環境浄化材料技術、および太陽光エネルギーを化学エネルギーへ変換・貯蔵する「人工光合成」技術への応用を目指している。

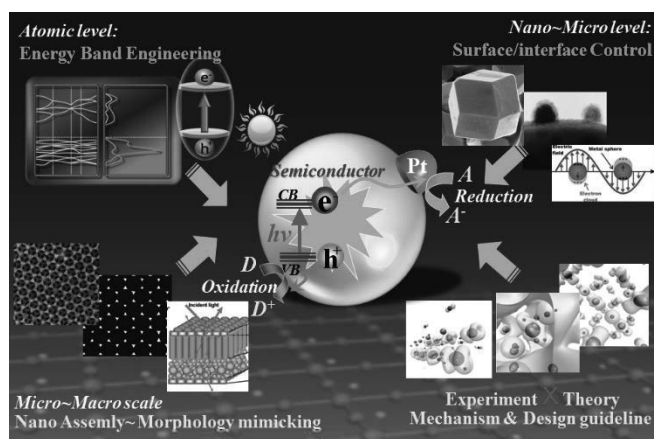


図1 研究内容のイメージ図

H28 年は新規メタルフリー光触媒材料 BP の開発に成功した。この材料は強酸性あるいはアルカリ性の条件下においても、可視光照射下で犠牲剤を含む水溶液から安定して水素を発生することが可能であり、太陽光水素製造の実現に有望な材料となりうる (*Nano Energy*, 28, 158-163, 2016)。

また、Pt を代替できる助触媒の探索・創成の一環として、貴金属フリー助触媒 MoS_2 の相、結晶性、ナノ構造を制御した合成を詳細に検討したところ、高収率な Monolayer の合成手法の開発に成功した (図2)。このような Monolayer には、エッジに位置する活性な S イオンサイトがより多く含まれているため、光触媒反応による水素発生において Pt を凌ぐ活性が得られた (*JACS*, 138 (45), 14962-14969, 2016; *Adv. Mater.*, 28(45), 10033-10041, 2016)。

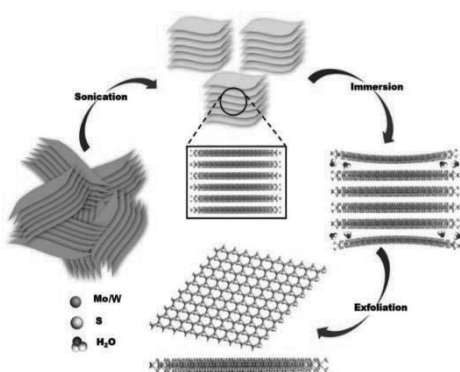


図2 MoS_2 monolayer の高収率合成

さらに、金属有機構造体 MOF-525 に Co 単原子活性点を注入することで、ポルフィリンで励起した電子の移動、分離を促進し、二酸化炭素から CO および CH_4 への変換効率を大幅に向上させた (*Angew. Chem. Int. Ed.* 55, 14310-14314, 2016)。

A. 原著論文

1. A surface modification resultant thermally oxidized porous g-C₃N₄ with enhanced photocatalytic hydrogen production
L. Yang, J. Huang, L. Shi, L. Cao, Q. Yu, Y. Jie, J. Fei, H. Ouyang and J. Ye
Appl. Catal. B: Environ., Vol. 204, 335-345 (2017).
2. Co-porphyrin/Carbon nitride hybrids for improved photocatalytic CO₂ reduction under visible light
G. Zhao, H. Pang, G. Liu, P. Li, H. Liu, H. Zhang, L. Shi and J. Ye
Appl. Catal. B: Environ., Vol. 200, 141-149 (2017).
3. Superfine Ag nanoparticle decorated Zn nanoplates for the active and selective electrocatalytic reduction of CO₂ to CO
Q. Yu, X. Meng, L. Shi, H. Liu and J. Ye
Chem. Commun., Vol. 52, 14105-14108 (2016).
4. Engineering the Edges of MoS₂ (WS₂) Crystals for Direct Exfoliation into Monolayers in Polar Micromolecular Solvents
X. Hai, K. Chang, H. Pang, M. Li, P. Li, H. Liu, L. Shi and J. Ye
J. Am. Chem. Soc., Vol. 138 (45), 14962-14969 (2016).
5. Efficient Visible-Light-Driven Carbon Dioxide Reduction by a Single-Atom Implanted Metal-Organic Framework
H. Zhang, J. Wei, G. Liu, L. Shi, G. Zhao, X. Wang and J. Ye
Angew. Chem. Int. Ed., Vol. 55, 14310-14314 (2016).
6. n-Type Boron Phosphide as a Highly Stable, Metal-free, Visible-Light-Active Photocatalyst for Hydrogen Evolution
L. Shi, P. Li, W. Zhou, T. Wang, K. Chang, H. Zhang, T. Kako and J. Ye
Nano Energy, Vol. 28, 158-163 (2016).
7. Improved photocatalytic H₂ evolution over g-carbon nitride with enhanced in-plane ordering
G. Zhao, G. Liu, H. Pang, H. Liu, H. Zhang, K. Chang, X. Meng, X. Wang and J. Ye
Small, Vol. 12 (44), 6160-6166 (2016).
8. Targeted Synthesis of 2H- and 1T-Phase MoS₂ Monolayers for Catalytic Hydrogen Evolution
K. Chang, X. Hai, H. Pang, H. Zhang, L. Shi, G. Liu, H. Liu, G. Zhao, M. Li and J. Ye
Adv. Mater., Vol. 28(45), 10033-10041 (2016).
9. In Situ Bond Modulation of Graphitic Carbon Nitride to Construct p-n Homojunctions for Enhanced Photocatalytic Hydrogen Production
G. Liu, G. Zhao, W. Zhou, Y. Liu, H. Pang, H. Zhang, D. Hao, X. Meng, P. Li, T. Kako and J. Ye
Adv. Func. Mater., Vol. 26 (37), 6822-6829 (2016).

10. Promoting Active Species Generation by Plasmon-Induced Hot-Electron Excitation for Efficient Electrocatalytic Oxygen Evolution
G. Liu, P. Li, G. Zhao, X. Wang, J. Wang, H. Liu, H. Zhang, K. Chang, X. Meng, T. Kako and J. Ye
J. Am. Chem. Soc., Vol. 138, 9128-9136 (2016).
11. Phosphoric Acid Protonated Porous Graphitic Carbon Nitride Nanosheet with Optimized Aromatic π -Conjugated System for High-Efficiency Visible-Light-Driven Photocatalysis
L. Shi, K. Chang, H. Zhang, X. Hai, L. Yang, T. Wang and J. Ye
Small, Vol. 12 (32), 4431-4439 (2016).
12. Hematite Homojunctions without Foreign Element Doping for Efficient and Stable Overall Water Splitting
Q. Yu, X. Meng, L. Shi, G. Liu, P. Li and J. Ye
RSC advances, Vol. 6 (67), 62263-62269 (2016).
13. Highly active nonprecious metal hydrogen evolution electrocatalyst: ultrafine molybdenum carbide nanoparticles embedded into a 3D nitrogen-implanted carbon matrix
H. Zhang, Z. Ma, G. Liu, L. Shi, J. Tang, H. Pang, K. Wu, T. Takei, J. Zhang, Y. Yamauchi and J. Ye
NPG Asia Materials, Vol. 8, e293 (2016).
14. A Co_3O_4 - embedded porous ZnO rhombic dodecahedron prepared using zeolitic imidazolate frameworks as precursors for CO_2 photoreduction
T. Wang, L. Shi, J. Tang, V. Malgras, S. Asahina, G. Liu, H. Zhang, X. Meng, K. Chang, J. He, O. Terasaki, Y. Yamauchi and J. Ye
Nanoscale, Vol. 8, 6712-6720 (2016).
15. Enhanced Photocatalytic Oxidation of Isopropanol by HKUST-1@ TiO_2 Core-Shell Structure with Ultrathin Anatase Porous Shell: Toxic Intermediate Control
H. Wang, T. Yu, X. Tan, H. Zhang, P. Li, H. Liu, L. Shi, X. Li and J. Ye
Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 55 (29), 8096-8103 (2016).
16. Design of Photoelectrochemical Device for the Selective Conversion of Aqueous CO_2 to CO : Using Mesoporous Palladium-Copper Bimetallic Cathode and Hierarchical ZnO-based Nanowire Arrays Photoanode
M. Li, P. Li, K. Chang, H. Liu, X. Hai, H. Zhang and J. Ye
Chem. Commun., Vol. 52(53), 8235-8238 (2016).
17. Surface-Plasmon-Enhanced Photodriven CO_2 Reduction Catalyzed by Metal-Organic-Framework-Derived Iron Nanoparticles Encapsulated by Ultrathin Carbon Layers
H. Zhang, T. Wang, J. Wang, H. Liu, T. D. Dao, M. Li, G. Liu, X. Meng, K. Chang, L. Shi, T. Nagao and J. Ye
Adv. Mater., Vol. 28(19), 3703-3710 (2016).

18. Lattice Oxygen Assisted Room-temperature Catalytic Process: Secondary Alcohol Dehydrogenation over Au/birnessite photocatalyst
H. Liu, H. Zhang, L. Shi, X. Hai and J. Ye
J. Appl. Catal.: A General, Vol. 521, 149-153 (2016).
19. Engineering Coordination Polymers for Photocatalysis
H. Zhang, G. Liu, L. Shi, H. Liu, T. Wang and J. Ye
Nano Energy, Vol. 22, 149-168 (2016).
20. Active Sites Implanted Carbon Cages in Core Shell Architecture: Highly Active and Durable Electrocatalyst for Hydrogen Evolution Reaction
H. Zhang, Z. Ma, J. Duan, H. Liu, G. Liu, T. Wang, K. Chang, M. Li, L. Shi, X. Meng, K. Wu and J. Ye
ACS Nano, Vol. 10 (1), 684-694 (2016).

B. 総説・解説・その他

1. Transition Metal Disulfides as Noble-Metal-Alternative Co-Catalysts for Solar Hydrogen Production
K. Chang, X. Hai and J. Ye
Adv. Energy Mater. Vol. 6(10), 1502555 (2016).
2. Nanometals for solar-to-chemical energy conversion: from semiconductor-based photocatalysis to plasmon-mediated photocatalysis and photothermocatalysis
X. Meng, L. Liu, S. Ouyang, H. Xu, D. Wang, N. Zhao, and J. Ye
Adv. Mater., Vol. 28(32), 6781-6803 (2016).

C. 著書

1. Photocatalysis: Fundamental and Perspectives
J. Schneider, D. Bahnemann, J. Ye, G. L. Puna and D. D. Dionysiou.
RSC Energy & Environment Series, 2016.
2. Photocatalysis: Application
J. Schneider, D. Bahnemann, J. Ye, G. L. Puna and D. D. Dionysiou.
RSC Energy & Environment Series, 2016.

D. 招待講演

1. Design and Construction of Nanostructured Photoactive Materials for Solar Chemical Conversion
J. Ye, X. Meng, H. Liu, K. Chang, H. Zhang, S. Ouyang, L. Liu
The 2nd International Symposium on Energy and Environmental Photocatalytic Materials (EPPM2), 2016.04.01-04, Wuhan, China.

2. Design and Construction of Nanostructured Photoactive Materials for Solar Chemical Conversion
J. Ye
International Summit on Energy Science and Technology, 2016.04.06-07, Xi'an, China
3. New Function of Nanometals for Solar-to-Chemical Energy Conversion
J. Ye
2nd UK-Japan Solar Driven Fuel Synthesis Workshop, 2016.06.23-24, Tokyo, Japan
4. Design and Construction of Nanomaterials System for Solar Fuel Production
J. Ye
2nd International Conference on Nanoenergy and Nanosystems 2016 (NENS2016), 2016.07.13-15, Beijing, China
5. Surface-plasmon-assisted photo-driven CO₂ reduction catalyzed by nanometals
H. Zhang, H. Liu, X. Meng, T. D. Dao, T. Nagao, and J. Ye
The 21-st International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, 2016.07.25-29, St. Petersburg, Russia
6. New Function of Nanometals in Solar-to-Chemical Energy Conversion
J. Ye
The National Conference of Solar Photochemistry and Photocatalysis, 2016.08.20-24, Jinan, China
7. New Function of Nanometals in Solar-to-Chemical Energy Conversion
J. Ye
2016 International Forum on Advanced Materials, 2016.09.24-26, Nanjing, China

E. 外部資金の取得状況 (2016.4-2017.3)

葉 金花

三菱財団自然科学研究助成 (代表) :

「太陽光エネルギー変換に基づく高効率・高選択的二酸化炭素燃料化の実現に向けて」

特別研究員奨励費 (受入研究者) :

「g-C₃N₄/半導体複合材料の構築と表界面制御による二酸化炭素光還元の高機能化」

特別研究員奨励費 (受入研究者) :

「太陽光水素製造用貴金属フリー助触媒の設計および合成」

F. 受賞関係

葉 金花

Royal Society of Chemistry のフェローに選出 (英国王立化学会) (2016.09.29)

2016 Highly Cited Researcher に選出 (Thomson Reuters) (2016.11.18)

物質・材料研究機構 イオニクス材料化学研究室

(現教員)

客員准教授 増田 卓也

(旧教員)

客員教授 森 利之 (平成 29 年 3 月 転出、現 NIMS 上席研究員)

(研究概要)

イオニクス材料化学研究室では、材料合成、キャラクタリゼーション及びアトミスティック・シミュレーションを組み合わせ、高機能な燃料電池用界面設計を目指した研究を行ってきた。具体的には、ガンマ線照射によってラジカル重合反応を誘起し、ナフィオンに代表される既存のアイオノマーの分子構造をさまざまな官能基によって修飾することで、白金-セリアナノ複合体型電極触媒とアイオノマーの界面接触構造をチューニングし、高効率な物質輸送と触媒活性を両立するための三相界面 (図 1) の設計を推進してきた。

同時に、シンクロトロン放射 X 線技術ならびに走査型プローブ顕微鏡技術を基盤として、エネルギー変換材料における固液界面現象をその場観察するための新しい計測ツールの開発を推進してきた。例えば、シリコン表面上の機能性有機分子層に導入された白金錯体は、光電気化学的水素発生および二酸化炭素還元反応に高い電極触媒活性と特異な選択性を示すが、この原因が「白金錯体が粒子化せず分子触媒として機能しているため」であることをその場 X 線吸収微細構造 (XAFS) 解析によって見出した (図 2)。また、従来、真空中においてのみ測定が可能であった X 線光電子分光法 (XPS) の固液界面観察への応用に引き続き取り組んでいる (図 3)。この一環として、実験室において利用可能な硬 X 線光電子分光装置 (HAXPES) の開発を手掛け、表面から数十 nm 領域における非破壊的深さ分解測定を実現し、電解液付着物および分解生成膜に埋もれた二次電池材料分析への利用に着手した。加えて、原子間力顕微鏡 (AFM) によって、アイオノマー/電極触媒界面形成過程ならびに充放電反応に伴う二次電池用電極表面の構造変化をその場・実時間で追跡し (図 4)、反応機構について議論を行った。

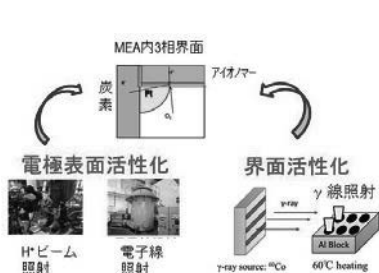


図 1. 高分子形燃料電池用膜電極接合体 (MEA) 内三相界面設計のためのアプローチ

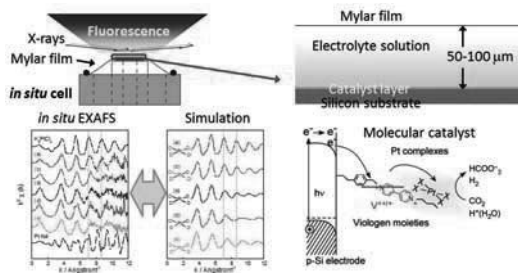


図 2. 単分子触媒のその場 XAFS 構造解析

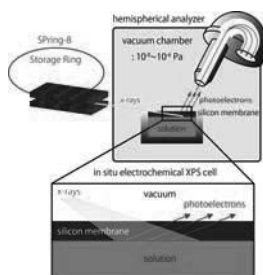


図 3. その場 XPS 測定模式図および HAXPES 装置

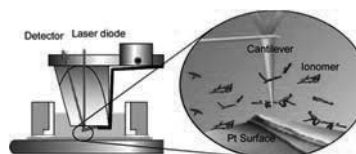


図 4. その場 AFM 測定模式図

A. 原著論文

1. An intermediate-temperature biomass fuel cell using wood sawdust and pulp directly as fuels.
T. Hibino, K. Kobayashi, L. Peiling, M. Nagao, S. Teranishi, and T. Mori
J. Electrochem. Soc., Vol. 164(6), F557-F563 (2017).
2. Highly efficient electrocatalysis of metal-free, graphitic and sustainable nitrogen doped mesoporous carbon towards oxygen reduction reaction.
S. N. Talapaneni, K. Fugane, A. Vinu and T. Mori
Adv. Porous Mater., Vol. 5(1), 26-35 (2017).
3. Coupling multiphase-Fe and hierarchical N-doped graphitic carbon as trifunctional electrocatalysts by supramolecular preorganization of precursors.
Z. Zhou, F. He, Y. Shen, X. Chen, Y. Yang, S. Liu, T. Mori, and Y. J. Zhang
Chem. Commun., Vol. 53(12), 2044-2047 (2017).
4. High electrical conductivity in Ba₂In₂O₅ brownmillerite based materials induced by design of Frenkeldefect structure.
S. Ito, T. Mori, P. F. Yan, G. Auchterlonie, J. Drennan, F. Ye, K. Fugane, and T. Sato
RSC adv., Vol. 8(7), 4688 - 4696 (2017).
5. Fluorescent mesomorphic pyrazinacenes.
G. J. Rcihards, S. Ishihara, J. Labuta, D. Miklik, T. Mori, S. Yamada, K. Ariga, and J. P. Hill
J. Mater. Chem. C, Vol. 4(48), 11514-11523 (2016).
6. Facile synthesis of crystalline nanoporous GaN templated by nitrogen enriched mesoporous carbon nitride for Friedel-Crafts reaction.
S. N. Talapaneni, D.-H. Park, J.-H. Choy, K. Ramadass, A. Elzathary, A. S. Al Balawi, A. M. Al-Enizi, T. Mori, and A. Vinu
Chemistry Select, Vol. 1(19), 6062-6068 (2016).
7. Sparse modeling of EELS and EDX spectral imaging data by nonnegative matrix factorization.
M. Shiga, K. Tatsumi, S. Muto, K. Tsuda, Y. Yamamoto, T. Mori, and T. Tanji
Ultramicroscopy, Vol. 170, 43-59 (2016).
8. Ionic Liquid-Derived Fe–N/C Catalysts for Highly Efficient Oxygen Reduction Reaction without Any Supports, Templates, and Multi-Step of Pyrolysis.
F. He, X. Chen, Y. Shen, Y. Li, A. Liu, S. Liu, T. Mori, and Y. J. Zhang
J. Mater. Chem. A, Vol. 4(17), 6630-6638 (2016).
9. Various Active Metal Species Incorporated within Molecular Layers on Si(111) Electrodes for Hydrogen Evolution and CO₂ Reduction Reactions.
T. Masuda, Y. Sun, H. Fukumitsu, H. Uehara, S. Takakusagi, W.-J. Chun, T. Kondo, K. Asakura, and K. Uosaki
J. Phys. Chem. C, Vol. 120(29), 16200-16210 (2016).

10. Anion Adsorption on Gold Electrodes Studied by Electrochemical Surface Forces Measurement.
M. Kasuya, T. Sogawa, T. Masuda, T. Kamijo, K. Uosaki, and K. Kurihara
J. Phys. Chem. C, Vol. 120(29), 15986-15992 (2016).
11. Potential-Dependent Structures and Potential-Induced Structure Changes at Pt(111) Single-Crystal Electrode/Sulfuric and Perchloric Acid Interfaces in the Potential Region between Hydrogen Underpotential Deposition and Surface Oxide Formation by In Situ Surface X-ray Scattering.
T. Kondo, T. Masuda, N. Aoki, and K. Uosaki,
J. Phys. Chem. C, Vol. 120(29), 16118-16131 (2016).
12. Size dependent lattice constant change of thiol self-assembled monolayer modified Au nanoclusters studied by grazing incidence x-ray diffraction.
T. Kondo, T. Masuda, M. Harada, O. Sakata, Y. Katsuya, and K. Uosaki
Electrochem. Commun., Vol. 65, 35-38 (2016).
13. Spectroelectrochemical evidence of the role of viologen moiety as an electron transfer mediator from ITO substrate to a Pt complex acting as a confined molecular catalyst for hydrogen evolution reaction.
C. Kurniawan, H. Noguchi, T. Masuda, and K. Uosaki,
Electrochem. Commun., Vol. 65, 56-59 (2016).

B. 総説・解説・その他

1. X線光電子分光法の電気化学反応観察への利用
増田 卓也
化学と工業, Vol. 69 (5), pp. 394-396 (2016).

C. 著書

1. Solid-Liquid Interfaces,
T. Masuda, T. Kondo, and K. Uosaki
XAFS Techniques for Catalysts, Nanomaterials, and Surfaces, Y. Iwasawa, K. Asakura, and M. Tada, Section 5.13 of Chapter 5, pp. 505-525, Springer International Publishing, Switzerland (2016).
2. In situ SXS and XAFS measurements of electrochemical interface,
T. Kondo, T. Masuda, and K. Uosaki
X-ray and Neutron Techniques for Nanomaterials Characterization, C. S. S. R. Kumar, Chapter 7, pp. 367-449, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, (2016).
3. 固液界面電気化学における XPS,
増田 卓也, 魚崎 浩平
表面・界面技術ハンドブック, 西 敏夫, pp. 296-305, NTS 出版, 東京, (2016).

D. 招待講演

1. In situ XAFS and XPS for various electrochemical processes at solid/liquid interfaces
Takuya Masuda and Kohei Uosaki
The 251st ACS National Meeting & Exposition, 2016.03.13-17, San Diego, California, USA.
2. Application of in situ XAFS and XPS for various electrified interfaces
Takuya Masuda
CEBC Colloquia organized by The University of Kansas, 2016.03.18, Lawrence, Kansas, USA.
3. 燃料電池におけるさまざまな固液界面現象のその場観察
増田 卓也
日本化学会北海道支部化学部門特別講演会, 2016.04.23, 札幌.
4. in situ observation of electrochemical processes at electrode/electrolyte interfaces for energy conversion
Takuya Masuda
KPS fall meeting, organized by Korean Physics Society, 2016.10.19-21, Gwangju, Korea.
5. in situ observation of electrochemical processes at solid/liquid interfaces
Takuya Masuda
Pacific Rim Symposium on Surfaces, Coatings and Interfaces (PacSurf 2016), organized by American Vacuum Society, 2016.12.11-15, Kohala Coast, Hawaii, USA.
6. X 線および電子をプローブとした固液界面その場測定 -現状と課題
増田 卓也
触媒研究の最前線と未来, 2017.03.03, 東京大学.
7. X 線を利用した固液界面その場観察
増田 卓也
日本化学会 第97 春季年会, 2017.03.16-19, 慶應大学日吉キャンパス.
8. 非白金ならびに省白金電極創製研究
森 利之
第1回 TIA 架け橋プロジェクト研究会, 2016.08.02, つくば, 茨城県.
9. PEFC の低白金化にむけた量子ビームを活用した 電極材料高性能化研究
森 利之
第42回 FC 懇談会, 2016. 09.28, 東京ガス, 東京.
10. 先端燃料電池材料研究—NIMS における取組例—
森 利之
鶴岡高専・NIMS 合同発表会, 2016.08.10, 鶴岡, 山形県.

E. 外部資金の取得状況（2016.4-2017.3）

増田 卓也

挑戦的萌芽（代表）：

「In situ 時分割 XPS 測定法の開発と電極反応への展開」

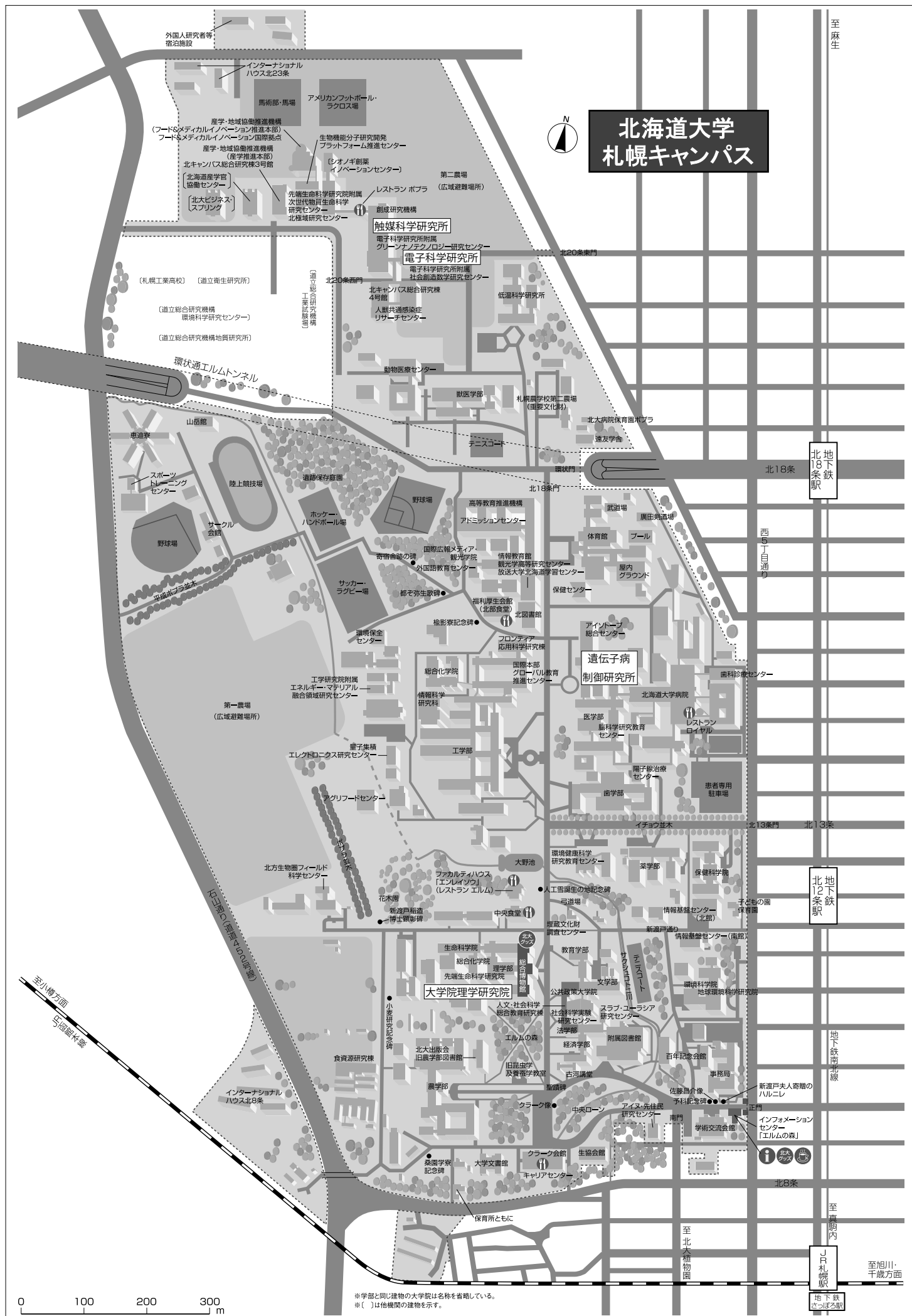
森 利之

日本学術振興会 科学研究費補助金 基盤研究(B)（代表）：

「超微量白金元素とナノ組織制御技術を活用した革新的高性能グリーン発電デバイス設計」

特別研究員奨励費 （受入研究者）：

「ステンレスの使用が可能な高性能中温域動作酸化物形燃料電池用電極材料創製」



北海道大学
札幌キャンパス

※学部と同じ建物の大学院は名称を省略している。
※〔 〕は他機関の建物を示す。